



El "Rockefeller": 90 años del Instituto Nacional de Física y Química



Anales de Química de la RSEQ

Revista editada en Madrid por la Real Sociedad Española de Química

Editor General

Miguel Ángel Sierra
Universidad Complutense de Madrid

Comité Editorial

Fernando P. Cossío
Universidad del País Vasco y DIPC San Sebastián-Donostia

José Manuel Costa
Universidad de Oviedo

Óscar Millet
CICbioGUNE, Derio, Bizkaia

Gabriel Pinto
Universidad Politécnica de Madrid

M.^a Carmen Redondo
Colegio Estudio, Madrid

Elena Sáez
Universidad Complutense de Madrid

Miquel Solà
Institut de Química Computacional i Catàlisi, Universitat de Girona

Rolando A. Spanevello
Universidad Nacional de Rosario, Argentina

Joaquín Tamariz
Instituto Politécnico Nacional, México

Alejandro Toro-Labbé
Pontificia Universidad Católica de Chile

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

Otilia Val-Castillo
IES Lluís Simarro Lacabra, Xàtiva, Valencia

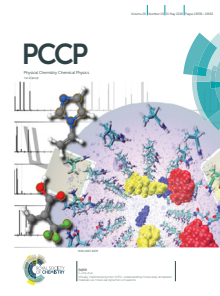
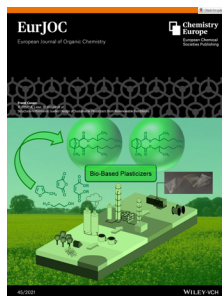
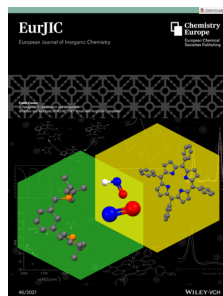
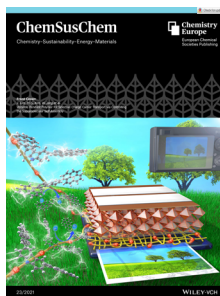
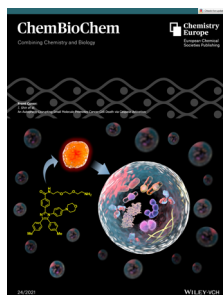
Secretaría Editorial

Patricia Yáñez-Sedeño
Real Sociedad Española de Química
Facultad de Ciencias Químicas. UCM
28040, Madrid

www.analesdequimica.es
administracion@analesdequimica.es

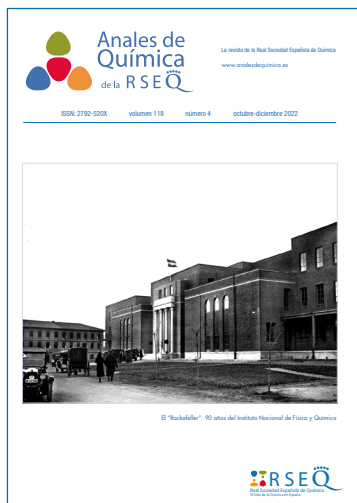


Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química



ANALES de Química de la RSEQ
Volumen 118 • Número 4 • octubre-diciembre 2022

Sumario



Composición:
Palabra de apache

An. Quím., 118 (2), 2022, 69-145
ISSN: 2792-520X
e-ISSN: 2792-5250
D. L.: M-232-1958

| | |
|---|-----|
| Editorial | 222 |
| Miguel Ángel Sierra | |
| Opinión | |
| Perspectivas de un doctorado en Química: un conglomerado de desafíos | 224 |
| Adrián Fuente Ballesteros | |
| Congresos y reuniones científicas: una vieja costumbre con nuevos hábitos | 225 |
| Pedro J. Pérez | |
| Investigación Química | |
| Química Computacional en el estudio de materiales: más allá de los números | 227 |
| Ángel Morales-García, Francesc Viñes y Francesc Illas. | |
| Procesos Organocatalíticos de Desimetrización Enantioselectiva | 241 |
| Jorge Humbrias-Martín, Jose A. Fernández-Salas y Jose Alemán. | |
| Fijación biológica del nitrógeno y síntesis del nitrato: usos y aplicaciones | 248 |
| Francesc Lloret Pastor | |
| Historia de la Química | |
| Los cien años de John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química a los 97 años | 258 |
| María Antonia Señarís Rodríguez y Miguel Ángel Alario y Franco | |
| Publicar en abierto en revistas híbridas de Wiley | 265 |
| Mar Gómez Gallego | |
| Noticias | 267 |
| Reseña. Aromaticity and Antiaromaticity: Concepts and Applications | 279 |
| Radicales (muy) libres | 280 |
| Obituario | 282 |
| Índice de autores | 285 |
| Normas de publicación | 287 |

Anales de Química de la RSEQ está disponible
en versión impresa. Para más información,
por favor, contactar con
administracion@analesdequimica.es



EDITORIAL

Miguel Á. Sierra

¿Le importa a alguien la Química en España? Responder a esta pregunta es fácil y rápido: ¡NO!. Pero sin ser extremista y radical, un sambenito que me ha perseguido desde el colegio, conviene explicar un poco el origen de esta pregunta y la sequedad de esta respuesta. Desde hace un par de meses me he visto envuelto en una serie de situaciones que me han llevado a plantearme esta cuestión. Durante una charla divulgativa a alumnos de bachillerato me fijé en que el respetable (alumnos de 17-18 años) estaba, en parte, literalmente dormido, en parte mirando el móvil, unos pocos mirando el techo y un exaltado en primera fila tenía el dedo en la nariz. Debían estar atendiendo dos o tres de los cerca de 70 alumnos que había en el auditorio y, si no atendían, por lo menos asentían con la cabeza. No es que esto significara gran cosa. Un buen amigo mío ha desarrollado la habilidad de dormir con los ojos abiertos en las reuniones asintiendo o negando periódicamente. Y eso que la charla era audiovisual, con poco texto y escasas fórmulas químicas. Vamos, que tenía de todo: morbo, aventura, actualidad y una ligera parte química.

Podría pensarse que como orador soy un desastre. Lo malo es que cerraba un ciclo de tres charlas y las dos conferenciantes anteriores habían tenido una sensación similar a la mía. Y eso que la temática era de lo más atractiva: la química frente a la delincuencia. No quiero ni pensar lo que hubiera pasado si se nos ocurre hablar de la repercusión de la cromatografía de altas prestaciones en el análisis de productos de degradación de drogas de abuso, o de la síntesis orientada a la diversidad de terpenos con esqueleto de drimano. Apunto un dato: era obligatorio asistir. En caso contrario a lo mejor hubiese hablado a las paredes.

La verdad es que en ese momento pensé "bueno, son jóvenes y el salto generacional es grande, los intereses pueden ser distintos". Unos días después fui, representando a la RSEQ, a la clausura de la Asamblea General de FEIQUE. Antonio Garamendi, que cerraba el acto, alabó al sector



que, según datos que pude comprobar después (no me fío de los intercambios de alabanzas en público), representa un 13,8% del PIB industrial de España y genera empleo directo a 208.950 personas con un 93% de contratos indefinidos y una media de 39.000 € de sueldo anuales. Vamos, que salí de allí encantado. Con estas cifras la Química debería ser la estrella de la industria española y por tanto nuestros gobernantes deberían mimarnos.

¡Qué va! Unos días después, el Presidente de esta sociedad nos envió un e-mail en el que se indicaba una dirección web (<https://www.boe.es/boe/dias/2022/11/30/pdfs/BOE-A-2022-19920.pdf>). Se trata de una disposición general del Ministerio de Ciencia e Innovación en la que se adjudicaban las subvenciones "por razones de interés público y social" para 2023 a distintas entidades. Si queréis, mirad la lista, en la que por supuesto no está la RSEQ (ni la de Física, ni la de Matemáticas) y os pasará lo que a mí. Pensé que era un "fake", aunque me extrañó, dado que nuestro Presidente no suele hacer estas cosas. Después me atraganté de la risa para terminar con un cabreo de mono y entrar en un estupor depresivo. Por supuesto, no pretendo decir que la

Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España no tenga que subvencionarse (44.821,00 €). Solo para evitar que se venga abajo el edificio de la sede deberían asignarle 5 veces más. Pero, sin entrar en la Física y las Matemáticas, vuelvo a preguntar: ¿Le importa a alguien la Química en España?

La realidad es que no sé de qué me extraño. Lo que pasa es que sigo siendo un poco inocente. No voy a entrar en cómo se financia la investigación química en Alemania o en Suiza, con fondos procedentes de la industria en cuyo reparto están implicadas las sociedades respectivas. Algo que conozco más de cerca es el *Petroleum Research Fund* (por supuesto administrado por la ACS). Aunque los fondos han ido disminuyendo con los años, en 2021 el PRF repartió en ayudas a la investigación básica en Química (dicen que en temáticas relacionadas con el petróleo, pero no es así) 16.838.000\$. Llama la atención que estos fondos los gestionen las distintas sociedades. Luego hablaré de la Royal Society of Chemistry con un presupuesto de 65,7 millones de libras. Cabría pensar que, si en España la Industria Química es un 13,8% del PIB y en el ranking mundial la investigación en Química española ocupa el séptimo lugar, por lo menos se tuviese en consideración a la RSEQ.

¿Dónde está el pecado original? No voy a caer en la tontería tan socorrida de “que inventen ellos”. Eso vale para justificar una idea obsoleta sobre la idiosincrasia española que no puede ser más errónea y, además, dar la impresión de que se ha leído a Unamuno. El pecado original es que en este país no hay una voz única que hable por la Química. Así, de momento y sin mirar, me salen RSEQ, SEQA, SEQT, SEQC, ANQUE, Colegio de Químicos y FEIQUE. Esto sin contar las asociaciones autonómicas, que hay unas cuantas

(fuera de la RSEQ). ¿Cómo le vamos a explicar a una ministra de Ciencia e Investigación (bueno, ahora es Ministerio de Ciencia e Innovación, la Investigación está escondida), que puede tener un conocimiento alejado de nuestra ciencia, lo que es la Química? ¿Le decimos desde siete asociaciones distintas que si hoy se vive una media de 80 años es porque hay antibióticos, agua limpia y comida en abundancia? ¿Y que eso se debe básicamente a la Química? Pues va a ser que no.

No es que sea anglófilo, pero la Royal Society of Chemistry se fundó en 1980 (a ellos les gusta más la historia de que se constituyó en 1841 pero eso fue la Royal Society, mal que les pese), cuando se UNIERON la Chemical Society, the Royal Institute of Chemistry, the Faraday Society y la Society for Analytical Chemistry. ¿Parece algo diferente a lo nuestro o son imaginaciones mías? Además, la RSC incluye el equivalente al Colegio de Químicos español. Oye, y no son tantos. Son alrededor de 42.000 miembros. Más o menos 1/3 más de los que seríamos nosotros si estuviésemos unidos. ¿Os imagináis a un ministro inglés diciéndole que no a un presidente de la RSC? Siendo un poco coloquial: “ni de coña”. De la ACS mejor no hablo, es la organización que define la política educativa y una parte importante de la investigación en Estados Unidos.

Quilapayun cantaba en los años de vino y rosas “el pueblo unido jamás será vencido”. A lo mejor si hablásemos como una sola voz la respuesta a mi pregunta inicial sería “a muchos”, “nos importa la Química mucho y a muchos”.

Gracias por leer.

MIGUEL Á. SIERRA
Editor General de Anales de Química

OPINIÓN



A. Fuente-Ballesteros

Grupo de Investigación TESEA
(Técnicas de Separación y Análisis Aplicado),
I.U.CINQUIMA, Universidad de Valladolid,
Paseo de Belén 5, 47011, Valladolid, España.

C-e: adrian.fuente.ballesteros@uva.es

Recibido: 02/10/2022

Aceptado: 26/10/2022

Perspectivas de un doctorado en Química: un conglomerado de desafíos

Adrián Fuente-Ballesteros

La tesis doctoral supone la realización de un trabajo de investigación que promueva el avance del conocimiento científico. Se trata de un viaje que en ocasiones puede inducir a dudas, incertidumbre y expectativas. En este camino se parte de un inicio con unas intenciones (hipótesis), se recorren largas distancias (análisis) y se alcanza la meta final (conclusiones). Los investigadores en formación han de reflexionar sobre esta etapa que ocupa un lugar elemental en la vida ya que como se muestra a continuación, en este periodo se dan los primeros pasos en distintos ámbitos y poco a poco estos van completando la pirámide formativa.

Comencemos por la docencia universitaria. Una de las cuestiones que más puede llamar la atención en la realización de la tesis es la iniciación a la práctica docente universitaria a través de pequeñas colaboraciones o intervenciones en clase. Esta primera aproximación sirve al investigador para conocer y entender el sistema y ponerse en el rol de profesor. En este contexto, los doctorandos contamos con un espíritu emprendedor, iniciativa y creatividad pudiendo ayudar a la mejora de proyectos educativos que aporten un valor significativo frente a metodologías tradicionales de enseñanza universitaria. Así, poco a poco se produce una mejora de las habilidades transversales como por ejemplo la comunicación en actividades de divulgación científica, la administración del tiempo en el diseño de experimentos, el liderazgo y la responsabilidad a través de la tutorización de alumnos, habilidades escritas en la redacción de artículos, redacción de proyectos, capacidad de análisis de datos, etc. Igualmente hay que destacar las competencias más académicas adquiridas a través de cursos de especialización o en la propia formación que se ofrece desde los Programas de Doctorado. Además, en este periodo formativo podemos también optar a distintas becas y ayudas lo cual será un aspecto diferenciador que generará un impacto positivo en el currículum y que complementará nuestra formación. Estas oportunidades abren las puertas a nuevas experiencias y nos obligan a salir de la zona de confort. Asimismo, dan lugar a colaboraciones entre grupos de investigación mediante el establecimiento de convenios como por ejemplo con instituciones internacionales. Estas ayudas, aparte de impulsar

la movilidad, permiten conocer nuevas formas de trabajo y crear contactos.

Viendo los tiempos que corren inmersos en bulos, es primordial resaltar el gran papel que los científicos jugamos en el ámbito de la comunicación y la divulgación. A los doctorandos a veces se nos complica vender o transmitir una idea con un mensaje claro que llegue al receptor. Sin embargo, gracias a que los eventos de divulgación científica se han ido incrementando con el paso de los años se han ido favoreciendo estas prácticas. Fomentar la ciencia abierta en términos de accesibilidad, colaboración, transparencia y acceso libre a la literatura científica, es un deber. Sin embargo, hablar de ciencia abierta nos lleva a hablar inexorablemente de ética ya que uno de los mayores retos a los que se enfrenta la comunidad científica, es el hecho de que algunos trabajos contengan indicios evidentes de plagio. Por ello, las referencias son una parte indispensable en la producción científica. El correcto citado de fuentes bibliográficas permite asegurar la integridad del artículo e incluir referencias proporciona información que respalda los datos, de modo que estas deben contribuir al contenido del manuscrito. Todos los trabajos han de estar documentados y respaldados; es una responsabilidad que recae en nosotros. En esta línea, se ha de prestar atención a errores como el excesivo autocitado, el desmesurado número de referencias o el referenciado errático. Este robo de la propiedad intelectual, así como las malas conductas deben ser revisadas y sancionadas adecuadamente.

Por otro lado, los doctorandos tenemos una asignatura pendiente y es aprender a balancear. No hay porqué renunciar a los planes, es cuestión de organización y optimización haciendo una correcta gestión del tiempo y primando la salud mental por encima del resto de intereses. Para obtener el máximo rendimiento podemos aplicar técnicas como: i) Medir el tiempo; ii) Establecer prioridades; iii) Centrarse en los objetivos y aprender a decir que no; iv) Delegar. Igualmente, durante el proceso de realización de la tesis es primordial combinar la carga de trabajo con otras actividades no académicas que nos ayuden a despejar la mente. Debemos autodefinirnos como seres poliédricos, en el sentido de no limitarnos al ámbito académico, sino también ser

apasionados de otras disciplinas como pueden ser deporte, arte o baile.

Desde mi punto de vista, los estudiantes han de considerar, con antelación a la realización de una tesis doctoral, una serie de factores críticos. En primer lugar, se ha de estudiar el grupo de investigación y elegir uno con el que haya una cierta confianza ya que el ambiente de trabajo será una pieza clave para el futuro. En segundo lugar, realizar una correcta elección del tema de investigación. Por último, el estudiante tiene que estar seguro del paso que va a dar y conocer cuáles son los requisitos que se le van a exigir. Así, hay que subrayar que no se debería postular a un doctorado sin tener un *background* y una perspectiva previa del mismo.


A día de hoy, un gran número de estudiantes se preguntan si merece la pena hacer el doctorado, ya que saben que también existe un lado oscuro. Porque sí, sabemos que la inversión y el reconocimiento de la investigación en este

país, no es el mejor aliado ya que la carrera investigadora es dura, infrafinanciada, precaria y un largo etcétera de adjetivos. Además, también se ha de hacer hincapié en eliminar elevados sesgos de competitividad. Debería promoverse el trabajo en un ambiente distendido y disfrutar con calma del proceso formativo, lo cual supone un verdadero reto.

En definitiva, las decisiones que vamos tomando día a día conllevan ventajas e inconvenientes, es decir, un conglomerado de desafíos. Es cierto que la tesis es un proceso holístico de construcción del aprendizaje y formación profesional, pero también es verdad que es una carrera de fondo. Lo fundamental es que cada investigador tenga la posibilidad de elegir cuál es el paso que quiere dar y lo haga con espíritu crítico. Al corriente del panorama actual en el que se encuentra la investigación, los doctorandos necesitan más que nunca reconocimiento: apostar por la formación, el talento y la investigación han de ser tres pilares del sistema educativo.



P. J. Pérez

Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) y Departamento de Química
Edificio R.H. Grubbs
Campus de El Carmen, s/n
Universidad de Huelva
E-mail: perez@ciqso.uhu.es
Recibido: 03/11/2022
Aceptado: 26/11/2022
ORCID: 0000-0002-6899-4641 

Congresos y reuniones científicas: una vieja costumbre con nuevos hábitos

Pedro J. Pérez

La pandemia del COVID-19 ha removido todos los cimientos de nuestra sociedad a niveles que quizás tan sólo encuentran parangón por comparación con terribles catástrofes naturales o conflictos bélicos a gran escala. Sólo ante tales circunstancias la normalidad del día a día desaparece por completo, afectando a las relaciones humanas tanto en su vertiente personal como profesional. Durante los dos años en los que dicha normalidad ha brillado por su ausencia, la sociedad ha tratado de solventar los problemas surgidos de la necesidad de confinamiento, de la reducción de contactos personales y de la minimización de traslados mediante el uso de herramientas informáticas que permitieron la comunicación instantánea virtual. Una palabra ésta, *virtual*, en mi opinión mal empleada, puesto que significa “*que solamente existe de forma aparente y no es real*” (véase diccionario de la RAE). A nadie cabe duda de que todas y cada una de las múltiples reuniones “virtuales” que tuvieron lugar en ese tiempo fueron reales. En cualquier caso, gracias a esas plataformas de comunicación, accesibles desde un teléfono, una tableta o un ordenador, la comunicación instantánea permitió un acercamiento social, necesario, entre las personas, que también resultó crucial para el mundo laboral y, por ende, para el científico.

Como consecuencia de la pandemia, la mayoría de los congresos y reuniones científicas se suspendieron en

su formato presencial y algunos se atrevieron al formato *virtual*, online, *no presencial* o como quiera el lector mejor definirlo. Nuestra avidez por seguir conectados nos llevó a inscribirnos en esos congresos, además gratuitos, y seguir el programa desde nuestro ordenador, ya fuera en casa o en el despacho. Y no podemos negar que los primeros resultaron una bendición que nos sacaban de la monotonía, ya fuera participando como orador o como participante. De hecho, comenzaron a aparecer voces señalando que esto era el futuro, que no habría que viajar, o que no ya no habría necesidad de estar en una misma habitación para tener este tipo de reuniones.

El tiempo fue pasando, los congresos y reuniones online se multiplicaron y el interés decayó estrepitosamente. No porque no hubiera inscritos en los mismos, que los había, sino porque muchos de ellos no podían abstraerse adecuadamente del trabajo “local” para atender el “virtual”. Esta aseveración se corresponde con lo que he recogido a lo largo de este año en un buen número de reuniones nacionales e internacionales, y que puede resumirse en una sola frase: nada puede sustituir el contacto directo en estos eventos. Esos congresos virtuales fueron importantes por las circunstancias, pero en absoluto pueden competir con el formato presencial.

No obstante lo anterior, y eliminado ese futuro exclusivo de reuniones virtuales que algunos vaticinaban, conviene reflexionar sobre el uso que se le da a los congresos científicos. Retrocedamos unas décadas, a un punto donde no existía internet, donde un artículo podía tardar en publicarse entre seis meses y un año, y donde sólo se leía cuando la revista en papel llegaba a la biblioteca. No, no hablo de la prehistoria: esto ha ocurrido hasta casi la segunda mitad de la década de los 90. Entonces, cuando se asistía a un congreso, los oradores contaban lo que estaba sucediendo en sus laboratorios, con muchos resultados sin publicar. Hoy en día resulta complicado, por no decir imposible, encontrar en un congreso un volumen importante de resultados que no estén ya publicados. La inmediatez del proceso de publicación y una desconfianza por una posible apropiación indebida de resultados ha llevado a esta situación. ¿Merece entonces la pena realizar el esfuerzo económico y personal de asistir a un evento de estas características? Sí, sin ninguna duda.

Los congresos científicos surgieron como foro de presentación, debate y aceptación (o no) de descubrimientos y teorías. El intercambio de ideas entre los asistentes resultó fundamental para el progreso científico en todas las ramas. Esta vieja costumbre fue evolucionando hasta convertirse, hoy día, en una reunión con un conjunto de oradores que cuentan ciencia ya publicada en su mayoría, actitud que va a ser además difícil, por no decir imposible, cambiar. No obstante, recordemos lo que hemos aprendido de la pandemia: nada puede mejorar el contacto directo entre

personas. Por ello, opino que la nueva misión que tenemos que llevar cuando asistamos a este tipo de eventos es la de crear, mantener o fortalecer colaboraciones científicas. Uno de los principales problemas de España es la inexistencia de masa crítica especializada en muchas universidades, donde muchos grupos de investigación no tienen otros similares cercanos. Los congresos proporcionan, como ningún otro evento, una concentración muy alta, quizás saturada (empleando un término químico) de grupos de diversidad geográfica que pueden y deben encontrar lugares comunes y objetivos a alcanzar de manera conjunta. En una nueva acepción, los congresos deben emplearse, fundamentalmente, como nodos de networking, de creación de colaboraciones y de establecimiento de redes de trabajo. Y ello surge a partir de la diseminación de la investigación de cada uno de ellos a través de las conferencias, comunicaciones o pósters presentados, que proporcionan *in situ* esa visión que da lugar a ideas y soluciones de problemas interesantes.

La asistencia a un congreso debería proporcionar no sólo un conocimiento adicional derivado de la asistencia a las conferencias sino también la herramienta fundamental de establecimiento y seguimiento de colaboraciones, que cada vez resultan más necesarias para mantener la competitividad científica. Quizás la mejor forma de saber, cuando regresemos de un congreso, si ha valido la pena asistir al mismo sea valorar los contactos realizados y las colaboraciones en ciernes.



Química Computacional en el estudio de materiales: más allá de los números

INVESTIGACIÓN QUÍMICA

Ángel Morales-García, Francesc Viñes
y Francesc Illas



Á. Morales-García F. Illas F. Viñes

Departament de Ciència de Materials
i Química Física & Institut de Química
Teòrica i Computacional (IQTCUB),
Universitat de Barcelona,
c/ Martí i Franquès 1-11,
08028 Barcelona, Spain
C-e: francesc.illas@ub.edu
Recibido: 28/09/2022
Aceptado: 28/11/2022

Resumen: La química computacional ocupa un lugar cada vez más destacado y constituye una herramienta fundamental tanto para la predicción de multitud de propiedades como para la interpretación y comprensión de los resultados experimentales. En este ensayo se incide en esta última parte, mostrando una serie de ejemplos en los que la química computacional resulta crucial para poder entender resultados de experimentos para los que no existe una referencia directa con la que comparar, como es el caso de especies adsorbidas en superficies y su relación con los mecanismos de la catálisis heterogénea.

Palabras clave: Ciencia de Materiales Computacional, Interpretación de espectros XPS e IR, Catálisis Heterogénea Computacional

Abstracts: Computational Chemistry has acquired a prominent role and is nowadays a fundamental technique to predict the properties of systems and also to interpret and understand the outcome of sophisticated experiments. In this paper, we focus on the latter and show through a compilation of examples where direct interpretation of experiments is cumbersome. This is the case of adsorbed species on substrates and their influence on the reaction mechanisms heterogeneously catalyzed.

Keywords: Computational Materials Science, Interpretation of XPS and IR Spectra, Computational Heterogeneous Catalysis

Introducción

La formulación ortodoxa de la Mecánica Cuántica, basada en la interpretación de Copenhague, supuso sin lugar a duda uno de los avances científicos más importantes de la Física moderna con implicaciones en campos tan dispares como la Electrónica, la Medicina y, por supuesto, la Química. Parafraseando a Dirac,^[1] “todas las leyes de la naturaleza son ahora conocidas y la única dificultad estriba en que la resolución exacta de las ecuaciones resultantes es excesivamente complicada”. En efecto, la dificultad era, y es, enorme, pero ello no ha impedido que una comunidad cada vez más numerosa haya dedicado ingentes esfuerzos a hacerlo posible, dando lugar, por un lado, a la Química Cuántica, y por otro, a la Química Computacional. De una manera burda se puede decir que la primera se centra en el desarrollo de métodos para la resolución numérica cada vez más exacta de la ecuación de Schrödinger, no sólo en su versión independiente del tiempo, sino también en su aplicación al estudio de sistemas moleculares de mayor o menor dimensión; la segunda se centra en la adaptación y aplicación de estos métodos en el estudio de superficies y sólidos aunque incluye también el estudio de sistemas líquidos o de materia blanda y que, en el

ámbito de la Física se suele denominar Ciencia de Materiales Computacional. La frontera entre Química Cuántica y Química Computacional o Ciencia de Materiales Computacional es, obviamente, difusa, donde basta solamente pensar en la Catálisis Heterogénea, donde los reactivos y productos son moléculas, pero la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador, usualmente un sólido.

El desarrollo de ambas disciplinas, la Química Cuántica y la Química Computacional, ha estado estrechamente ligado al desarrollo de los cada vez más potentes sistemas de cálculo con miles de procesadores trabajando en paralelo, validando así la predicción de Mulliken en la conferencia en la que recogió el premio Nobel de Química en 1966, en la que afirmaba su convencimiento de que en el futuro, ahora presente, *cientos, si no miles de químicos, se dirigirán a los centros de cálculo en lugar de a los laboratorios para obtener información de sistemas químicos.*^[2] Mulliken no pudo estar más acertado, puesto que para moléculas de hasta 500 átomos, la predicción de estructuras moleculares, y la asignación de frecuencias de vibración es prácticamente un trabajo de rutina, especialmente desde la llegada de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) y sus múltiples implementaciones prácticas. Tanto es

así que para un conjunto de más de 2000 moléculas de hasta 30 átomos, en su estado electrónico fundamental, es posible consultar en línea geometrías y frecuencias de vibración calculadas con diferentes métodos comparando a su vez con valores experimentales,^[3] y más recientemente, se ha publicado una base de datos con información de más de 134.000 moléculas.^[4] Realizar este tipo de cálculos no es especialmente complicado y no requiere una formación muy especializada; en algunas universidades forma ya parte del currículo del Grado de Química. Para una guía práctica de cómo realizar este tipo de cálculos, el lector puede consultar el libro de Jensen^[5] y el trabajo reciente del grupo de Grimme.^[6]

La predicción precisa de propiedades termoquímicas resulta algo más compleja, pero existen métodos capaces de llegar a una precisión inferior a 1 kcal/mol,^[7] lo que se denomina usualmente precisión química. De lo anterior se deduce que la Química Computacional es una disciplina bien estructurada, robusta y con una gran capacidad de predicción cuantitativa, como lo demuestra la resolución definitiva de la controversia entre teoría y experimento para la aparentemente sencilla molécula diatómica Cr₂,^[8] un caso paradigmático que ha estado presente durante las últimas décadas. En cualquier caso, para sistemas que no implican átomos pesados, la combinación de Química Computacional y Termodinámica Estadística permite actualmente predecir las propiedades termodinámicas de compuestos en fase gas con un grado alto de precisión,^[9] a pesar de las aproximaciones realizadas; fundamentalmente ignorar las interacciones entre moléculas, o, lo que es lo mismo, utilizar un modelo de gas ideal. Existen también modelos para una predicción cuantitativa de estas propiedades en disolución.^[10] El estudio y predicción de mecanismos moleculares para las reacciones químicas, sea en fase gas o en disolución, constituye otra aportación fundamental junto al estudio de reacciones fotoquímicas, que implica una descripción precisa de más de un estado electrónico. Por su complejidad, la realización de los cálculos químico-cuánticos implicados requiere un conocimiento profundo de la metodología y de ninguna manera puede ser clasificados como de rutina. El estudio de la reactividad en estados excitados es ahora mismo un campo en desarrollo con implicaciones en fotoquímica, química atmosférica y también en fotocatalisis. Una descripción más precisa de este campo está fuera del alcance de este artículo y el lector interesado puede consultar alguna de las revisiones relevantes sobre métodos y aplicaciones.^[11-15]

Mientras que en el estudio de sistemas moleculares el problema suele ser encontrar un método suficientemente preciso y recursos computacionales suficientes como para llevar a cabo los cálculos necesarios en un tiempo razonable, el estudio de problemas que implican nanopartículas, superficies y sólidos presenta el problema añadido de la necesidad de encontrar un modelo razonablemente realista de estos sistemas complejos que implican cientos sino miles de átomos, problema que también puede darse en moléculas de gran dimensión. En estos sistemas aparece además un problema adicional que tiene que ver con la interpretación de resul-

tados experimentales, ya que, a diferencia de los sistemas moleculares, no siempre es posible comparar los resultados con los de un sistema de referencia. Un claro ejemplo de este problema se encuentra en la asignación de frecuencias de vibración de moléculas adsorbidas en una superficie en casos en los que la interacción de la molécula con la superficie es tan grande que se encuentra fuertemente distorsionada y no se parece en nada a la molécula en fase gas, o en su estructura cristalina, que se podría tomar como referencia. El estudio de los mecanismos de reacción en reacciones catalizadas heterogéneamente constituye otro problema ya que pueden existir intermedios que no tienen su equivalente en fase gas, por lo que la asignación de resultados obtenidos de diferentes técnicas espectroscópicas resulta todo menos directo. Es en estos casos donde la Química Computacional constituye un instrumento único capaz de contribuir a un mejor conocimiento de las propiedades físicas y químicas de estos sistemas complejos. En las secciones siguientes se describen algunos casos que, en opinión de los autores, resultan paradigmáticos.

Predicción de estructuras atómicas

El conocimiento de la estructura de las moléculas ha permitido notables avances en la comprensión de la Química, y la literatura especializada está llena de ejemplos hasta el punto en el que basta teclear el nombre de un compuesto más o menos estándar y buscar imágenes en *Google* para encontrar representaciones de su estructura molecular. La determinación experimental es más ardua puesto que, para moléculas en fase gas requiere la utilización e interpretación de espectros de microondas o, para muestras cristalizadas, recurrir a difracción de rayos X y su posterior interpretación. La determinación experimental de la estructura de la alanina en fase gas constituye una muestra de la complejidad asociada a este tipo de estudios.^[16] Ya se ha comentado que la predicción de estructuras moleculares empleando métodos de la Química Computacional resulta prácticamente un trabajo de rutina, basta minimizar la energía del sistema respecto a las coordenadas de los átomos que lo componen, y los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos a partir de medidas experimentales. Ello se aplica a moléculas en fase gas, adsorbidos, sólidos cristalinos, nanopartículas y, por supuesto, biomoléculas. A continuación, se describen algunos casos a modo de ejemplo.

Sólidos, superficies y nanopartículas

La determinación experimental de la estructura cristalina de sólidos definida por celdas unidad de unos pocos átomos es hoy en día una tarea casi rutinaria que requiere el empleo de un difractómetro y un programa de cálculo capaz de, dada una estructura cristalina inicial, simular los difractogramas correspondientes a distintos ángulos para poder comparar con los experimentales. El proceso de ajuste requiere modificar la estructura inicial de modo que los

difractogramas simulado y experimental prácticamente coinciden. En este punto, se asume que la estructura cristalina utilizada para simular el difractograma coincide con la de la muestra. Por otra parte, también es posible predecir la estructura de un cristal a partir de cálculos teóricos. En este caso basta minimizar la energía de la celda unidad respecto a las dimensiones de la celda y de la posición interna de los átomos que la componen. Para sólidos cristalinos simples, como por ejemplo la estructura de los metales de transición, el obtener la estructura cristalina empleando un programa de cálculo adecuado requiere a lo sumo unos minutos en un ordenador personal. La calidad de la determinación estructural depende del nivel de cálculo empleado pero, en general, los métodos DFT que emplean funcionales de la densidad basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*) predicen la estructura electrónica de los metales en las tres series de transición con errores relativos del orden del 1%.^[17,18] Estos mismos métodos predicen con buena precisión la estructura de las superficies de índices de Miller bajos de estos metales y su energía superficial,^[19] magnitud nada fácil de medir experimentalmente.

Una aplicación importante de los métodos computacionales es la predicción de la estructura de nanopartículas de diferente tamaño y morfología (Figura 1), lo cual permite además estudiar la variación de las propiedades de estas partículas con respecto a estas variables, viendo por ejemplo como convergen las propiedades hacia las del sólido macroscópico,^[20] o incluso proponiendo nuevas estructuras formadas mediante el autoensamblaje de éstas.^[21] El caso de las nanopartículas de Au es especialmente interesante debido a su inesperada reactividad, ya que las nanopartículas menores de un cierto umbral de tamaño poseen una reactividad química notable, capaces de oxidar CO a CO₂ a temperatura ambiente,^[22,23] hidrogenar selectivamente el grupo nitro de nitroestireno sin perturbar el doble enlace de la olefina,^[24] u oxidar etileno a óxido de etileno.^[25]

Los experimentos que involucran nanopartículas de Au suelen implicar la presencia de un soporte como TiO₂,

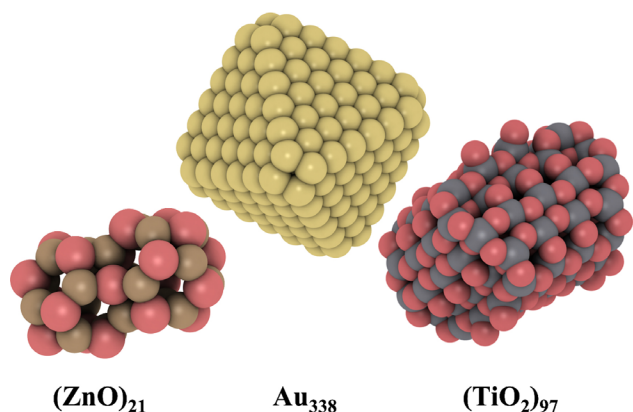


Figura 1. Modelos representativos de nanopartículas de diferente tamaño y forma de ZnO, Au y TiO₂ para las que es posible llevar a cabo cálculos químicos cuánticos de modo casi rutinario. Las esferas amarillas, marrones, grises y rojas denotan las posiciones atómicas de los átomos de Au, Zn, Ti, y O, respectivamente.

empleado en los dos primeros casos,^[22-24] o SiO₂ empleado en el tercer ejemplo.^[25] Dado que el TiO₂ es un óxido reducible y el SiO₂ no lo es, surge de modo natural las preguntas de cuál es la reactividad intrínseca de las nanopartículas de Au, cuál es el efecto del soporte y cuál es el mecanismo de reacción implicado. La utilización de modelos teóricos permite, por ejemplo, mostrar que, en la oxidación de etileno a óxido de etileno, hay un tamaño crítico para que la nanopartícula de Au pueda disociar el oxígeno molecular,^[26] primera etapa en la formación del óxido de etileno. Los modelos que tienen en cuenta a la vez la nanopartícula de Au soportada en TiO₂ han sido fundamentales para entender los mecanismos de las reacciones mencionadas abriendo el camino para una comprensión de los mecanismos de reacción en catalizadores soportados,^[27,28] no sólo por óxidos, sino por carburos de metales de transición, sistemas que presentan una química muy interesante y novedosa.^[29-31]

La creciente capacidad de cálculo y la disponibilidad de programas eficientes han permitido estudiar la estructura atómica y electrónica de nanopartículas realistas de materiales de interés tecnológico como pueden ser las de TiO₂ y ZnO por sus implicaciones en fotocatalisis (Figura 1, paneles izquierdo y derecho respectivamente). Estos modelos, que contienen explícitamente cientos de átomos y tienen dimensiones nanométricas, han permitido (i) elucidar como varían las propiedades electrónicas intrínsecas, incluyendo propiedades de estados excitados,^[32] con el tamaño y la morfología de la nanopartícula,^[33,34] (ii) determinar el tamaño crítico a partir del cual emerge la cristalinidad,^[35] separando así nanopartículas amorfas, o mejor dicho agregados, de nanopartículas cristalinas y, finalmente, (iii) obtener el alineamiento de niveles en diversos polimorfos como la anatasa y el rutilo en TiO₂,^[36] sin necesidad de recurrir a otro tipo de propiedades para estimar el nivel de vacío como es necesario en el caso de usar modelos periódicos que, por construcción, son infinitos. No menos importante resulta poder estudiar las propiedades de las nanopartículas en presencia de solvente,^[37] nanopartículas con vacantes^[38] o dopadas^[39] en modelos realistas que contienen sitios de baja coordinación como los que corresponden a aristas y bordes, que no pueden representarse, al menos no fácilmente, con modelos periódicos. Este tipo de estudios aportan información necesaria para la síntesis de nanopartículas con propiedades electrónicas a la carta.

Moléculas adsorbidas en superficies

En el caso de moléculas adsorbidas en superficies, la situación es incluso algo más complicada puesto que la determinación experimental implica la utilización de muestras especialmente preparadas que exhiban superficies bien definidas de un monocristal y, casi siempre condiciones de ultra alto vacío, aparte de técnicas experimentales sofisticadas que emplean difracción de electrones de baja energía o de fotoelectrones y el posterior tratamiento computacional para resolver la estructura.^[40] Un problema añadido es que,

debido a la interacción con las superficies, la geometría de la molécula puede diferir mucho de la correspondiente en fase gas, lo cual dificulta aún más si cabe la interpretación de los experimentos que suelen requerir un ajuste partiendo de una estructura que se cree próxima a la experimental. Finalmente, es necesario resaltar que la determinación del sitio de adsorción representa una dificultad adicional.

El caso de la molécula de propino adsorbida sobre la superficie Cu(111) representa un ejemplo paradigmático. La Figura 2 muestra la celda unidad y estructura del esqueleto C₁-C₂-C₃ del propino adsorbido sobre la superficie Cu(111) obtenida por difracción de fotoelectrones.^[41] La desviación de la linealidad respecto a la molécula en fase gas es evidente. Para tener una mejor descripción de la conformación de la molécula adsorbida, en el mismo experimento se determinó la estructura del 3,3,3-trifluoropropino que muestra prácticamente el mismo ángulo de enlace entre los tres átomos de carbono. La utilización del compuesto fluorado se debe a la dificultad de determinar la posición de los átomos de hidrógeno por difracción de electrones, una complicación añadida, aunque bien conocida. En estos casos, los métodos de la Química Computacional son especialmente eficientes. Un modelo de superficie relativamente simple y finito; y un método DFT estándar son capaces de predecir la geometría de la molécula adsorbida con un muy buen acuerdo con el experimento para los valores correspondientes al esqueleto C₁-C₂-C₃ de la misma, si bien la distancia perpendicular de los átomos de carbono a la superficies se sobreestima.^[42] Este defecto proviene de la utilización de un modelo finito para representar la superficie metálica, modelo en el que la densidad electrónica se encuentra artificialmente confinada, lo que da lugar a una excesiva repulsión de Pauli entre adsorbato y superficie. La introducción de modelos periódicos soluciona este problema, y los valores calculados y experimentales son prácticamente coincidentes.^[43]

El desarrollo de programas de cálculo capaces de introducir la periodicidad de la superficie (o sólido) y su implementación en ordenadores con cientos o miles de procesadores ha representado un gran avance, facilitando enormemente la determinación estructural de moléculas

adsorbidas en superficies, especialmente una vez los métodos DFT son capaces de introducir las interacciones de tipo dispersión que son las que gobiernan la adsorción de moléculas como benceno y otros hidrocarburos aromáticos y, en general, de moléculas de tamaño medio y grande.^[44] Los avances en la determinación estructural de especies adsorbidas mediante métodos de la Química Computacional son espectaculares, hasta el punto de poder predecir miles de estructuras de moléculas de hasta seis átomos de carbono en once metales, combinando cálculos teórico y técnicas de aprendizaje automático.^[45]

Resolución de controversias y predicción de nuevos sistemas

En ocasiones, la determinación estructural de materiales puede complicarse debido a la forma en la que se obtienen. Un ejemplo claro es el de los denominados MXenes,^[46] carburos y nitruros de metales de transición sintetizados por primera vez en 2011 y que tienen la particularidad de ser casi bidimensionales ya que contienen unas pocas capas atómicas que alternan un metal como Ti y C o N. El primer miembro sintetizado de la familia es el Ti₃C₂ y, como el resto, se obtiene por delaminación de Ti₃AlC₂ en la que, siguiendo un tratamiento con HF seguido de sonicación, Naguib y colaboradores consiguieron eliminar la capa atómica de Al.^[46] Nótese que el Ti₃AlC₂ forma parte de una familia de sólidos estratificados denominados fases MAX,^[47] materiales de tipo carburo o nitruro con fórmula general M_{n+1}AX_n (MAX y de ahí MXene) donde M es un metal de transición de grupos tempranos, A es un elemento de los grupos 13 y 14 y X puede ser carbono y/o nitrógeno.

Una pregunta que surge de modo natural es si el apilamiento de este tipo de materiales respeta el de las fases MAX precursoras o si existe una estructura más estable. Un estudio teórico reciente muestra que para algunos de los 54 MXenes de fórmula general M₂X, M₃X₂ y M₄X₃ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo o W; y X = C or N) el apilamiento ABA es más estable que el ABC que seguiría la estructura de la fase MAX correspondiente.^[48] Este es un claro ejemplo de las ventajas que ofrece la establecer sinergias entre teoría y experimento en la determinación de estructuras de nuevos materiales para los que las referencias no son claras.

Los MXenes son buenos candidatos en catálisis heterogénea,^[49] disocian H₂O,^[50] capturan y activan CO₂ y son capaces de disociar N₂.^[51-53] Este último proceso ha despertado interés ya que el MXene correspondiente queda recubierto por una monocapa de N lo que lleva preguntarse si ahora es posible depositar una capa de metal, no necesariamente el mismo que forma el MXene inicial, y exponiendo el sistema de nuevo a N₂ daría otra monocapa de N que a su vez puede ser recubierto de metal nuevamente dando lugar a un procedimiento de obtención de nuevos MXenes a la carta por crecimiento epitaxial. Un estudio computacional reciente ha mostrado que este proceso es perfectamente factible y que los materiales resultantes son dinámicamente estables; queda por ver si esta predicción se hará realidad.^[53]

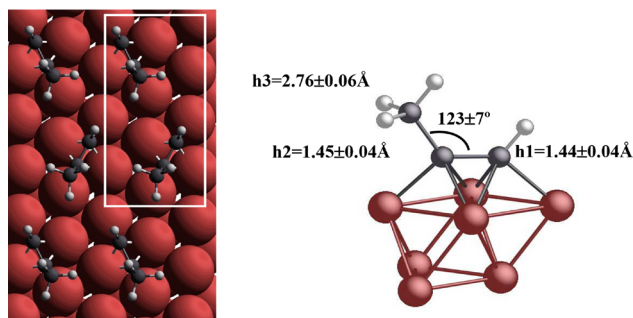


Figura 2. Estructura ordenada y celda unidad (rectángulo blanco) del propino adsorbido en Cu(111) determinada por difracción de fotoelectrones^[41] (izquierda) y representación esquemática de la estructura atómica de la molécula adsorbida (derecha); h1, h2 y h3 indican la altura de cada átomo de carbono respecto al plano superficial, las distancias C₁-C₂ y C₂-C₃ experimentales son 1.47±0.16 Å y 1.57±0.14 Å. Las esferas blancas, grises y rojas denotan los átomos de H, C y Cu, respectivamente.

La interpretación de los espectros de fotoemisión de rayos X

La fotoemisión de rayos X, introducida por Siegbahn y dos de sus estudiantes en 1957,^[54] constituyó un avance enorme en el campo de la Química Analítica y, más adelante, en Ciencia de Materiales, tanto por su sensibilidad como por su capacidad para proveer un análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras. La técnica resultante se conoce con dos nombres en inglés: “*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*” o “*X-Ray Photoemission Spectroscopy*” y sus correspondientes acrónimos, ESCA y XPS. En reconocimiento del impacto de la técnica, Siegbahn recibió el Premio Nobel de Física en 1981.

La idea de la técnica es simple, un haz de rayos X se hace incidir a la muestra lo que ioniza electrones de todos los niveles, midiendo la energía cinética de esos electrones se puede conocer su energía de ligadura (o potencial de ionización a las que nos referiremos como BEs) empleando la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico. Para moléculas en fase gas, la obtención de las BEs es inmediata, para materiales sólidos es preciso conocer además la función de trabajo del sistema por lo que las BEs de materiales se suelen tomar respecto a una referencia, bien respecto a C(1s) a 285 eV o respecto al nivel de Fermi del espectrómetro, si bien la asignación experimental es sutil como han manifestado Baer y colaboradores en una guía reciente de buenas prácticas.^[55] Las BEs son características de cada nivel de cada elemento químico, pero para un elemento químico determinado pueden variar según el entorno, lo cual abre la puerta a una información detallada de su estructura electrónica. Hay varios mecanismos que gobiernan los desplazamientos de las energías de ligadura (Δ BEs), siendo el más importante la transferencia de carga, aunque no el único, lo cual origina no pocos errores. La idea es muy simple; un átomo parcialmente oxidado/reducido tiene BEs mayores/menores que el átomo neutro, lo cual permite asignar BEs a determinados grupos funcionales o estados de oxidación. El caso más paradigmático es el de la molécula de trifluoroacetato de etilo ($\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), denominada usualmente como molécula ESCA y sintetizada expresamente para mostrar el poder de resolución de esta técnica (Figura 3). Para una discusión histórica y detalles, véase el trabajo de Travnikova y colaboradores.^[56]

En esta molécula, cada uno de los cuatro átomos de C tiene un entorno distinto y es fácil predecir que el que está rodeado de tres átomos de F será el que tiene mayor carga positiva y por tanto mayor BE para el nivel C(1s) y mayor Δ BE respecto a una referencia dada, mientras que el que se encuentra ligado a un C y tres H será el que tendrá menor carga positiva, menor BE para el nivel C(1s), menor Δ BE respecto a la misma referencia, con los otros dos átomos de C en posiciones intermedias, el del grupo acetato cerca con mayor Δ BE que el del CH_2 del grupo etilo. Este es un claro ejemplo de cómo se puede utilizar esta técnica para obtener información del tipo de enlace químico en un material dado. En este punto es necesario hacer énfasis en una sutileza de la técnica, no siempre bien entendida. Las BEs medidas

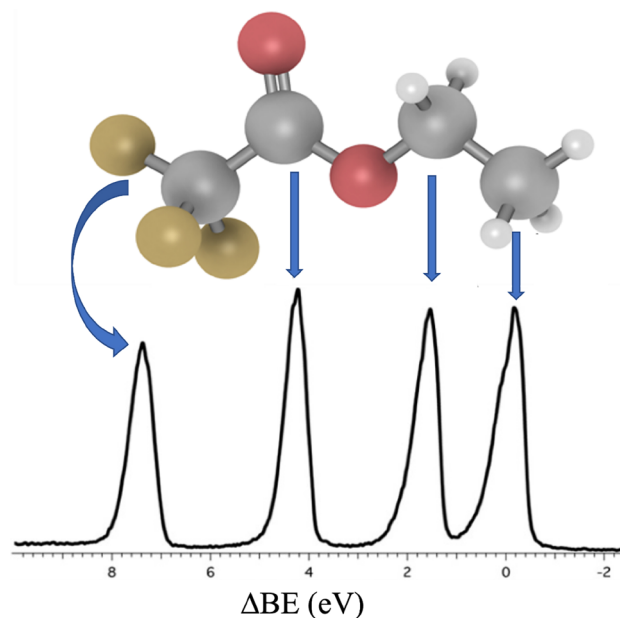


Figura 3. Estructura atómica de la molécula de trifluoroacetato ($\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) y esquema del espectro XPS resultante con las BEs relativas al pico del C en el grupo metilo, DBE. Adaptada de Ref. [56]. Los átomos de F, C, O y H se muestran como esferas doradas, grises, rojas y blancas, respectivamente.

experimentalmente corresponden al sistema ionizado y la información que se pretende extraer corresponde al sistema neutro. Es por lo tanto necesario demostrar que las Δ BE que se miden ya existen en el sistema antes de ionizarlo. Para ello es fundamental distinguir entre lo que se conoce como efectos de estado inicial y efectos de estado final.^[57,58] Una discusión detallada está fuera del alcance de este artículo, baste decir que los valores de estado inicial se obtienen de la función de onda, o densidad electrónica de la molécula neutra mientras que los valores que corresponden al experimento se obtienen usualmente por diferencia de la energía total de la molécula neutra y la molécula con un electrón menos en el nivel de core correspondientes.^[59] En este último caso, la predicción de valores de BEs para moléculas en fase gas tiene una precisión cercana al experimento.^[60,61] Para superficies y sólidos, también es posible predecir las BEs a partir de cálculos teóricos aunque en estos casos es común centrarse en los valores relativos.^[59]

Lo simple a veces funciona

El ejemplo de la molécula ESCA, deja clara la enorme influencia del entorno de un determinado átomo en los valores medidos de BEs. Tomemos por ejemplo la serie CH_4 , HCOOH , CO_2 , CF_4 en la que es obvio predecir que la BE del C(1s) aumenta y que este aumento se puede atribuir directamente a la carga cada vez más positiva del átomo de carbono, si bien hay que tener en cuenta que la carga de un átomo en una molécula no es una magnitud observable experimentalmente. El concepto de carga atómica es, sin embargo, muy útil y ha sido objeto de numerosos estudios que han propuesto diversas

formar de estimar esta propiedad a partir de cálculos teóricos, los análisis de población de Mulliken o la teoría de átomos en moléculas de Bader son quizás los más utilizados. En la serie anterior los valores de BE experimentales son 290.9, 296.0, 297.9 y 301.8 eV, respectivamente.^[62] La carga de Mulliken calculada depende del método utilizado y también de la elección de funciones de base. Dado que no se pretende más que un análisis cualitativo tomemos las cargas en el átomo de C calculadas a nivel Hartree-Fock con una base standard tipo 6-31G**. Los valores se pueden tomar directamente de la base de datos del NIST³ y son -0.47, +0.59, +0.89 y +1.31 e. La correlación entre las dos series de valores (BEs y cargas) es buena con un factor de regresión R^2 de 0.97. Este ejemplo sencillo muestra que el argumento es sólido y, por ello, se usa de modo general.

Un ejemplo de utilización de este argumento se encuentra en la relación entre BEs del C(1s) en una serie de compuestos M_2C de tipo MXene. Para algunos de estos compuestos existen medidas experimentales, pero al tratarse de sólidos, es conveniente centrarse en los valores relativos. Para estos sistemas es posible calcular los valores de tanto las cargas atómicas según el modelo de Bader como las ΔBE del C(1s) utilizando modelos periódicos y métodos DFT. Como es de esperar, los valores de ΔBE calculados siguen la misma tendencia que los experimentales. Además, la relación entre ambas magnitudes, ΔBE para C(1s) y carga en C, sigue la tendencia comentada para la serie de moléculas, los valores ΔBE varían linealmente con la carga localizada en el átomo de carbono,^[63] lo cual refuerza el argumento de interpretar los valores de ΔBE en series de compuestos o materiales utilizando la carga en el átomo del cual se arranca el electrón del interior del átomo o core.

Sin embargo, hay casos en los que resulta difícil asignar a la carga la diferencia entre BEs, tal es el caso de la piridina y el pirrol con valores de BE para el N(1s) que difieren en 1.21 eV,^[62] una diferencia que no puede explicarse a partir de la diferencia de carga en el N en estos dos compuestos orgánicos en los que el N presenta una hibridación sp^2 . Un estudio detallado muestra que la diferencia proviene precisamente de la diferente ocupación de los orbitales híbridos, el N de la piridina aporta un electrón al sistema p mientras que en el caso del pirrol la contribución es de dos electrones.^[64,65] De lo anterior se deduce que, si bien la transferencia de carga es un efecto dominante, no es posible explicar siempre valores de ΔBE observados experimentalmente a partir de este mecanismo, lo cual puede dar lugar a equívocos como se discute en un par de ejemplo a continuación en los que se muestra, además, como la Química Computacional ofrece mecanismos alternativos^[66] y argumentos adicionales, a menudo decisivos.

El no tan evidente caso de O en Al(111)

En la sección anterior hemos aludido a los efectos de carga como responsables, en gran medida, de los desplazamientos en los niveles de core que se observan en los experimentos. Estos efectos, sin duda, son dominantes, pero no

son los únicos, lo que suele llevar a interpretaciones erróneas. El caso de la adsorción de oxígeno atómico en la superficie Al(111) representa un caso realmente paradigmático.^[67] La Figura 4 presenta los espectros de XPS del nivel O(1s) para este sistema obtenidos en condiciones de ultra alto vacío (UAV) y con un control prácticamente absoluto de la composición. Esto es, después de ciclos de limpieza y calentamiento, y dentro de los límites de resolución de la técnica, la cámara de UAV sólo contiene Al y O, y no se detecta ningún otro elemento químico. El espectro para O(1s) en el panel izquierdo presenta la evolución temporal y muestra claramente un pico principal a 532 eV aproximadamente y un hombro a 534 eV cuya intensidad desaparece con el tiempo. El panel derecho muestra el espectro con resolución angular, el pico a 534 eV tiene más intensidad a ángulos rasantes de salida de los fotoelectrones lo que indica sensibilidad a la superficie. Los resultados experimentales no dejan lugar a dudas, existen dos tipos de O bien diferenciados. El problema es ahora asignar cada tipo de O atómico. En principio se puede argumentar que el pico a menor BE corresponde a un O con mayor carga negativa por lo que una posible asignación es que este tipo de O esta debajo de la superficie y que, eventualmente, contribuye a la formación de una capa de óxidos. De la misma manera se puede argumentar que el O con mayor BE corresponde a átomos encima de la superficie que con el tiempo penetran en el sólido y de ahí la disminución en la intensidad del este pico con el tiempo. Esta interpretación es consistente con el espectro con resolución angular, el pico a menor BE corresponde a fotoelectrones que salen perpendicularmente a la superficie, por tanto, correspondientes a átomos de O debajo de la misma. El pico a mayor BE aparece cuando se recogen los electrones que salen rasantes a la superficie que serían extraídos de átomos de O en la superficie del metal.

La discusión anterior constituye un claro ejemplo de aplicación de argumentos basados en la transferencia de carga, y la asignación parece consistente. Sin embargo, cuando se realizan cálculos teóricos para estimar la BE de átomos de O encima y debajo de un modelo de la superficie se observa que, tanto a nivel de estado inicial como de estado final, el átomo de O encima de la superficie tiene menor BE que el

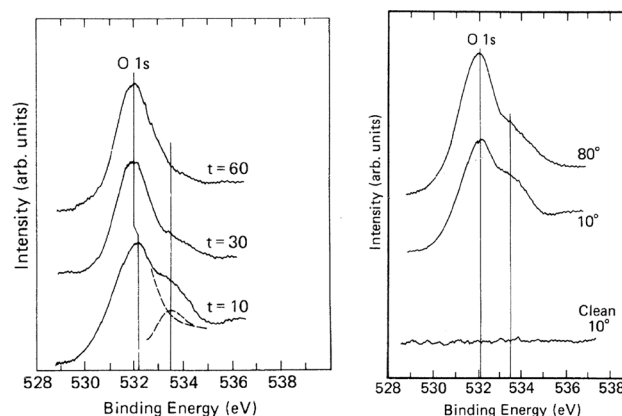


Figura 4. Evolución temporal (izquierda) y resolución angular (derecha) del espectro XPS de O(1s) para O en Al(111). Adaptado de la Ref. [67].

que se encuentra debajo de la misma. El resultado es además independiente del tipo de modelo usado. En otras palabras, los cálculos teóricos también predicen la existencia de dos tipos de oxígenos pero la asignación sería la contraria a la que discutida en el párrafo anterior. Dado que el experimento constituye un hecho incuestionable y que los cálculos teóricos son fiables, cabe preguntarse si hay una explicación, y por tanto, una asignación alternativa de los resultados experimentales. Una posibilidad a considerar es la formación de islas de O en la superficie que crecen con el tiempo antes de que se pueda formar la capa de óxido. En una isla de este tipo se pueden diferenciar dos tipos de átomo de O adsorbido según estén en el interior o perímetro de esta. Además, el crecimiento de la isla con el tiempo explicaría la variación del espectro observada, el número de átomos en el interior de la isla se hace mucho mayor que en el perímetro lo que explica la desaparición del pico a mayor BE. La hipótesis de crecimiento en islas también explica el espectro con resolución angular, los átomos en el perímetro de la isla son más sensibles al ángulo de salida que los del interior de la misma. En este punto uno se pregunta cómo distinguir entre las dos posibles asignaciones de los picos observados en el experimento. La Química Computacional puede ser la herramienta necesaria ya que puede calcular las BE en las dos situaciones. Sin entrar en muchos detalles, los cálculos teóricos muestran que la hipótesis de crecimiento en islas es compatible con el experimento mostrando además que los átomos en el interior de las islas tienen una BE menor que los que están en el perímetro. Es más, usando un modelo en el que sólo se considera la isla de átomos de O y no el sustrato de Al, permite mostrar que la diferencia de BE en los dos tipos de O es debida a la diferencia de coordinación y no a la diferencia de carga lo cual constituye un claro ejemplo del peligro que existe al usar argumentos cualitativos sin contrastar con modelos computacionales. Resumiendo, un mismo experimento y dos interpretaciones consistentes, pero sólo una está de acuerdo con los resultados de simulaciones computacionales.

Grafeno dopado con nitrógeno: Otro caso complicado

El descubrimiento del grafeno^[68] y sus propiedades especiales ha supuesto una evolución en el campo de materiales, espoleando investigación en muchas direcciones. Una de ellas es la posible utilización en dispositivos electrónicos, lo cual requiere un dopaje para poder convertir este material con característica de semimetal en un semiconductor.^[69] El dopaje con nitrógeno es una de las estrategias más utilizadas pero determinar el sitio que ocupa el N en la red de grafeno, información necesaria a efectos de fabricación y control de calidad, no es trivial. Recurrir a técnicas de difracción no es una solución debido a la baja concentración de N pero la sensibilidad de XPS al entorno representa una buena posibilidad. No es de extrañar que exista un gran número de trabajos dedicados precisamente a sintetizar grafeno dopado con nitrógeno y a intentar caracterizarlo con XPS. Los experimentos muestran un espectro de N(1s) bastante ancho

y con picos poco definidos lo cual lleva a intentar separarlos mediante técnicas de convolución.

El problema con el que uno se enfrenta de modo inmediato es cuantos picos tener en cuenta a la hora de hacer el ajuste del espectro experimental y, no menos importante, a que tipo de estructura asignar cada pico. Una búsqueda en la literatura muestra como un estudio de la interpretación de espectros XPS N(1s) en materiales carbonosos llevado a cabo por alguno de nosotros en colaboración con REPSOL mucho antes del descubrimiento del grafeno, ha sido tomado como referencia.^[70] En este estudio se muestra sin lugar a dudas que átomos de N sustituyendo C (N grafitico o cuaternario) en una red tipo grafito (o grafeno), tienen BEs que, según las tablas estándar, corresponderían a átomos de N coordinados a O, si bien las muestras analizadas no contienen O. El mismo estudio identificó, tentativamente, otros dos tipos de N que podemos denominar piridínico y pirrólico con BEs N(1s) sensiblemente menores, especialmente para el piridínico, si bien sin tener en cuenta los efectos de estado final. Basados en este estudio, un elevado número de trabajos experimentales intentaron explicar sus espectros en base a, como mínimo, tres tipos de N lo cual implica, además, hacer el ajuste del espectro suponiendo que corresponde a tres picos bien definidos.

A la vista de la importancia de este trabajo previo, se procedió a un nuevo estudio utilizando modelos más realistas y teniendo en cuenta los efectos de estado final.^[71] Este estudio confirmó que el N grafitico y piridínico tienen la mayor y menor BE, respectivamente, pero deparó una sorpresa la BE del N pirrólico resulta indistinguible de la del N grafitico. Ello llevo a estudiar otros tipos de coordinación incluyendo, por ejemplo, dímeros y otras estructuras, pero sin éxito. Todos los modelos coincidían en que sólo había dos valores posibles de N(1s).⁷² Para poder resolver el rompecabezas se recurrió a un estudio conjunto teórico y experimental en el que se procedió a ajustar el espectro N(1s) experimental a dos o tres picos. El resultado no deja lugar a dudas, el espectro experimental se ajusta perfectamente con dos picos, no es necesario recurrir a tres y, además, los cálculos confirman, una vez más, que N grafitico y pirrólico (si existe) no se pueden distinguir mediante XPS.⁷² Una vez más, la combinación teoría-experimento resulta fundamental para llegar entender en profundidad el origen de los espectros observados.

Entender y asignar frecuencias de vibración de adsorbatos

Como se ha comentado en la introducción, predecir las frecuencias de vibración en moléculas de hasta unos cientos de átomos, sea en fase gas o en solución, constituye un trabajo casi de rutina. El acuerdo entre los valores calculados y los experimentales es excelente y, para la mayoría de las aproximaciones teóricas se conoce incluso el factor de escalado por el que hay que multiplicar las frecuencias calculadas para que coincidan con las experimentales. Por ejemplo, para cálculos Hartree-Fock con una base standard de tipo 6-31G**, el factor de escala es 0.904 mientras que usando

el funcional B3LYP y la misma base, el factor de escala es 0.961; en el primer caso el error predecible respecto al experimento es alrededor del 10% mientras que en el segundo es del 4% aproximadamente.^[3] Existen además programas de visualización que permiten representar el movimiento que correspondería, desde un punto de vista clásico, a cada modo normal de vibración tanto en moléculas aisladas,^[73] así como en moléculas adsorbidas o cristalinas.^[74]

En el caso de moléculas adsorbidas, la interpretación de los valores observados es más sutil ya que depende de varios factores como el sitio de adsorción o la orientación de la molécula relativa a la superficie. Por ejemplo, para moléculas diatómicas como el CO, la presencia o ausencia de la frecuencia correspondiente al modo normal de vibración del enlace C-O se interpreta como adsorción perpendicular o paralela a la superficie. Ello se justifica a través de la denominada regla de selección en superficie metálicas o MSSR de sus siglas en inglés.^[75,76] Basándose en conceptos derivados de la teoría de cargas e imagen de la electrostática clásica, el trabajo original de la MSSR establece que, por ejemplo, para una molécula diatómica con dipolo permanente adsorbida en una superficie metálica de modo paralelo a la superficie, el dipolo resultante es nulo y la vibración correspondiente no es activa en el infrarrojo; por el contrario, para una molécula adsorbida perpendicularmente el dipolo resultante derivado de las cargas imagen es mayor, y por lo tanto el modo normal correspondiente es activo. Las variaciones de la frecuencia de vibración respecto a las de la molécula en fase gas se suelen interpretar en base a modelos de donación-retrodonación,^[77] Aunque es erróneo en parte por no tener en cuenta efectos como la repulsión de Pauli, que puede llegar a dominar el valor del desplazamiento observado^[78] y porque la donación contribuye a desplazar la frecuencia al rojo y no azul.^[79] De todas maneras, estos desplazamientos vibracionales se suele utilizar para extraer información sobre el carácter ácido o básico de Lewis de los sitios de adsorción en catalizadores metálicos y para interpretar experimentos en ambiente electroquímico.^[80] Como mostraremos a continuación, utilizar la MSSR de modo general no está justificado y puede dar lugar a interpretaciones erróneas. Errores fácilmente evitables con una combinación adecuada de modelos computacionales y experimentos. Esta combinación resulta clave en la interpretación de experimentos en sistemas como las nanopartículas de óxidos en las que no es posible un control a nivel atómico, al mismo nivel que en superficies bien definidas de monocristales en condiciones de UVA.

Nuevamente el propino en Cu(111)

Los argumentos discutidos más arriba referentes a la regla de dipolo superficial son válidos para moléculas diatómicas pero se suelen emplear de modo general, lo cual es origen de algunas controversias en la literatura especializada. El caso del propino en Cu(111), ya discutido en la sección de estructuras atómicas, constituye un claro ejemplo. El espectro de IR reportado por Chesters y McCash^[81] muestra dos regiones bien diferenciadas. En la primera se observan

una serie de picos en la región entre 2900 y 3000 cm^{-1} atribuibles sin margen de error a las tensiones de los enlaces C-H del grupo metilo. El espectro muestra un pico intenso a 1361 cm^{-1} que Chesters y McCash asignaron a la tensión del enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$. Como se observa en la Figura 2, este enlace es prácticamente paralelo a la superficie metálica, por lo que, de acuerdo a la MSSR, no debería llevar intensidad. De hecho, la asignación de Chesters y McCash fue cuestionada en un trabajo posterior en el que se estudiaba la adsorción de propino en la superficie Cu(110), en ese caso la banda en cuestión aparece a 1354 cm^{-1} .^[82] A partir de experimentos con sustitución isotópica, Roberts y colaboradores^[82] concluyeron que el origen de este pico era la deformación angular, tipo apertura de paraguas, del grupo metilo descartando la contribución de la tensión del enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$ precisamente en base a la MSSR, a pesar de que ésta es estrictamente válida sólo para moléculas diatómicas.

La resolución de la controversia exige una aproximación alternativa y los modelos computacionales constituyen una buena elección. Utilizando modelos periódicos en los que se tenía una molécula de propino adsorbida en una celda unidad representando la superficie Cu(111) y utilizado métodos DFT, Clotet y colaboradores^[83] pudieron obtener todas las frecuencias de vibración con contribución de los átomos de la molécula de propino libre o adsorbida, tanto las que son activas en infrarrojo como las que no lo son. Un análisis de los modos normales de vibración reveló que los dos trabajos experimentales tenían parte de razón. El pico que experimentalmente aparece a una frecuencia de 1361 cm^{-1} , aparece en los cálculos en la región 1350–1354 cm^{-1} , y un análisis de los movimientos atómicos revela la existencia de un fuerte acoplamiento entre la tensión del enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$ y el movimiento de apertura del paraguas. El resultado es, además, independiente del modelo, puesto que el espectro simulado obtenido en una celda unidad con la periodicidad observada en el experimento, que implica dos moléculas con orientación entrecruzada, es prácticamente idéntico al que se obtiene al considerar un modelo más simple. En cualquier caso, el acoplamiento entre los dos tipos de modos no puede ignorarse y acudir a la MSSR debe realizarse con sumo cuidado, puesto que, en este modo normal, el movimiento global tiene una componente perpendicular a la superficie. De hecho, los argumentos aquí descritos han demostrado ser válidos para propino adsorbido en otras superficies metálicas como Rh(111), Pd(111), y Pt(111)^[84,85] con espectros de IR similares.

Aumentando la complejidad: nanopartículas de óxidos hidroxiladas

En los últimos años, las nanoestructuras de óxidos han tomado un protagonismo notable por sus características químicas especiales. Por ejemplo, la oxidación de CO en catalizadores de nanopartículas de Au soportadas en óxido de cerio (CeO_2) aumenta en ordenes de magnitud cuando los cristales que constituyen el soporte están en la nanoescala.^[86] Las propiedades de estos nuevos materiales son fascinantes y han abierto un gran número de aplicaciones tanto en Química,^[87] especialmente en catálisis y fotocatalisis,^[88]

como en otros campos y diversas tecnologías relacionadas con el medio ambiente.^[89] El conocimiento adquirido sobre la síntesis de nanopartículas permite un control exquisito sobre su tamaño, morfología y composición.^[90,91] Sin embargo, caracterizar las propiedades de sus superficies resulta más complicado puesto que, a pesar de poder trabajar con las técnicas de caracterización típicas de la Ciencia de Superficies, en el caso particular de la espectroscopia de IR, las muestras a analizar contienen varias nanopartículas, no siempre idénticas. En estos casos, la asignación de las frecuencias de vibración correspondientes a moléculas adsorbidas suele realizarse por comparación con espectros obtenidos en superficies bien definidas de un monocristal del óxido objeto de estudio, lo cual no es siempre factible debido no sólo a la dificultad de sintetizar monocristales del óxido deseado, sino de preparar todas las superficies que pueden estar presentes en una nanopartícula. En estos casos, los modelos computacionales ofrecen una alternativa apropiada y fiable, como comentaremos para el caso de nanopartículas de ZnO y TiO₂ hidratadas o hidroxiladas, un problema común, ya que, por una parte, la síntesis implica a menudo un ambiente húmedo y, por otra, la adsorción de agua constituye una sonda excelente para identificar sitios y modos de adsorción.

En el caso de las nanopartículas de ZnO, existe evidencia de un considerable número de morfologías diferentes que incluyen plaquetas, anillos, tubos y cintas, entre otras. El crecimiento de estas nanoestructuras se cree que está dominado por la energía relativa de las diferentes superficies. En muestras de ZnO en polvo se observan dos superficies no polares—(10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0)— y dos polares—(000 $\bar{1}$) y (0001)— y se espera que las primeras dominen,^[92,93] presentando mayor área superficial, debido precisamente a su mayor estabilidad o menor energía de escisión. Este estudio de las características de la adsorción de agua constituye una prueba idónea para poder comprobar esta hipótesis. De este modo se realizaron experimentos en los que se registraron los espectros IR de muestras de ZnO obtenidas por combustión de Zn en aire en condiciones que van desde UAV hasta presión casi ambiente.^[94] Es usual denominar a estas muestras como “humos” y constituyen un modelo excelente que escapa a los requerimientos termodinámicos que se encuentran al intentar hacer crecer cristales ya que algunas facetas pueden dominar y otras no aparecer. A modo de ejemplo, se muestra la comparación entre el espectro IR registrado muestras de ZnO a temperatura ambiente una vez expuestas a una presión parcial de agua de 1 mbar (Figura 5a), incluyendo además una serie de espectros calculados asociados a diferentes modelos de estructuras de agua adsorbida. Los cálculos corresponden a diferentes modelos de adsorción de agua en la superficie ZnO(10 $\bar{1}$ 0) superficie. En particular se muestran resultados para una celda (2 \times 1) que contiene agua molecular y agua disociada (Figura 5b), una celda (1 \times 1) con agua molecular adsorbida (Figura 5c), una celda también (1 \times 1) pero con agua disociada en H y OH adsorbidos (Figura 5d) y finalmente en una celda (2 \times 1) con otra disposición para el agua molecular y el agua disociada (Figura 5e). Las cuatro estructuras calculadas se presentan en la Figura del lado izquierdo de estos espectros. El análisis

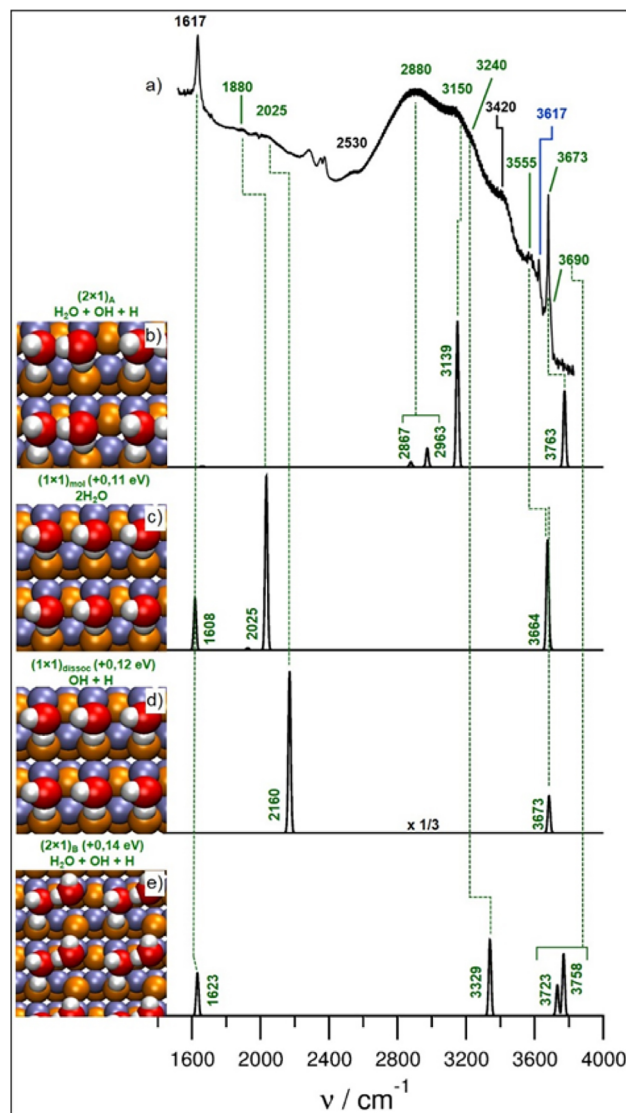


Figura 5. Espectro IR experimental IR registrado en muestras de ZnO a temperatura ambiente y una presión parcial de agua de 1 mbar (a) y espectros calculados para una serie de modelos que implican agua molecular, agua disociada o una mezcla de ambas (b, c, d, e; ver descripción en el texto). Los átomos de oxígeno y zinc de los sustratos aparecen como esferas azules y naranjas, respectivamente, mientras que el oxígeno y el hidrógeno de las moléculas de agua adsorbidas están representados por rojo y gris claro, respectivamente. La frecuencia resaltada en azul corresponde al valor que corresponde a una superficie ZnO(000 $\bar{1}$)-O.

de la Figura 5a revela que estamos delante de un espectro complejo con bandas anchas y picos discretos lo cual hace muy difícil su asignación. Por otra parte, la coincidencia de las frecuencias calculadas para distintos modelos con las observadas experimentalmente permite la asignación de algunos picos. Empleando modelos similares para las superficies (11 $\bar{2}$ 0), (000 $\bar{1}$) y (0001) uno puede asignar la mayoría de frecuencias observadas experimentalmente. De este modo, la combinación entre experimento y modelos computacionales permite resolver un rompecabezas de gran dificultad mostrando además que este tipo de “humos” pueden ser descritos como nanopartículas con multifacetas.^[94]

La estrategia anterior se ha utilizado también en el caso de las nanopartículas de TiO_2 ya que, por sus aplicaciones en catálisis, y especialmente en fotocatalisis, éstas han sido ampliamente estudiadas con avances significativos en la síntesis dirigida a obtener morfologías preconcebidas.^[95] En particular, las superficies más relevantes de rutilo y anatasa han sido objeto de estudios detallados empleando todas las técnicas experimentales de Ciencia de Superficies disponibles^[96,97] y, por supuesto, cálculos teóricos de tipo DFT, tanto en modelos periódicos como en nanopartículas de tamaño realista.^[98] Dada su relevancia en fotocatalisis, el estudio de la interacción de estas superficies con agua y la localización de los grupos hidroxilo resultantes ha sido uno de los puntos de máximo interés.^[98,99] Sin embargo, a pesar del consenso existente entre experimento y predicciones teóricas para las superficies extendidas hidratadas,^[98] está claro que los sistemas de interés en catálisis están más cerca de las nanopartículas que de las superficies extendidas. En el caso de la anatasa, las nanopartículas suelen ser de tipo bipirámide con facetas (101). La comparación entre resultados experimentales para estos sistemas y los que corresponden a la superficie extendida (101) de anatasa permite asignar alguno de los picos característicos que se observan en las nanopartículas, pero queda un número relevante de características por asignar. Ello se debe a que estas nanopartículas contienen sitios superficiales como aristas y esquinas que no tienen equivalente en la superficie extendida. Aunque este tipo de sitios se pueden simular con superficies extendidas de índices de Miller altos, resulta más práctico emplear directamente nanopartículas de TiO_2 con estructura bipirámide y un tamaño que se pueda considerar realista. En un trabajo que combina medidas experimentales y cálculos teóricos, se emplearon las nanopartículas $(\text{TiO}_2)_{35}$ and $(\text{TiO}_2)_{84}$ que contienen 105 y 252 átomos respectivamente, y se consideraron diferentes recubrimientos de grupos OH llegando a modelos de tipo $(\text{TiO}_2)_{84}(\text{H}_2\text{O})_{55}$ como los mostrados en la Figura 6 en los que se indican dos orientaciones de los grupos OH. Para los diferentes sistemas se realizaron cálculos DFT con todos los electrones, incluyendo efectos relativistas escalares, en los que se optimizó la estructura de las nanopartículas anhidras y, posteriormente, la estructura de las nanopartículas hidroxiladas procediendo a continuación al cálculo de las frecuencias de vibración y posterior comparación con el experimento en condiciones de recubrimiento controlado. Los resultados permitieron asignar con claridad las distintas zonas del espectro de IR experimental registrado para este tipo de nanopartículas como se muestra en el trabajo original de Mino y colaboradores.^[100]

De los mecanismos de reacción en catálisis heterogénea a las simulaciones multiescala

La Química Computacional es, sin lugar a duda, la herramienta idónea para estudiar y determinar los mecanismos de reacción. Ello implica explorar la superficie de energía potencial, caracterizar los puntos estacionarios como mínimos

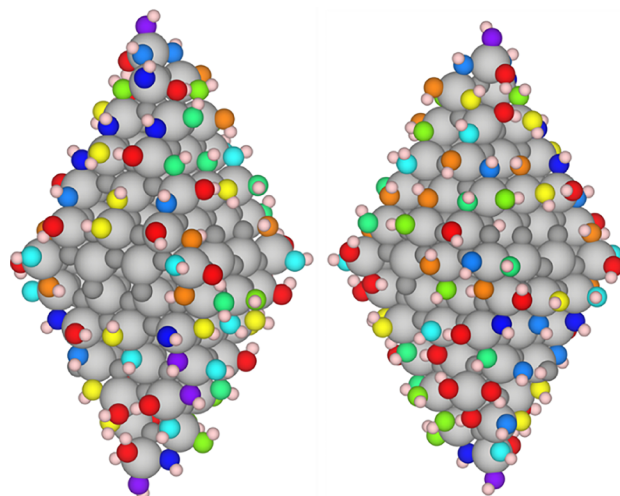


Figura 6. Estructura de la nanopartícula $(\text{TiO}_2)_{84}$ recubierta por 55 moléculas de agua con los grupos hidroxilo en dos orientaciones distintas adaptada de la Ref. 100. Los diferentes colores corresponden a átomos de O de grupos OH en diferentes posiciones en una escala de color que indica la variación de las frecuencias de vibración de las más altas (lila) a las más bajas (rojo).

o estados de transición para, y, de este modo, determinar el perfil de reacción. De nuevo, para reacciones en fase gas en el estado fundamental, este tipo de estudios son casi de rutina y las aplicaciones se cuentan por miles. Además, utilizando las ecuaciones de la Termodinámica Estadística es posible transformar los perfiles de energía potencial en perfiles de energía libre de Gibbs, y, de este modo, tener en cuenta las condiciones de reacción de presión y temperatura.^[5]

En el caso de reacciones que tienen lugar en superficies, el avance ha sido más lento. Sin duda, la disponibilidad de ordenadores potentes, programas de cálculo DFT para sistemas periódicos y, muy especialmente, la implementación de métodos de localización de estados de transición en reacciones que tienen lugar en superficies^[101] han constituido la base de los avances actuales. Como ejemplo de estudio de mecanismos de reacción, consideremos el caso de la reacción de etileno con oxígeno en la superficie $\text{Ag}(111)$ para dar óxido de etileno, también conocido como oxirano, un compuesto de gran importancia en la industria química que se produce empleando precisamente catalizadores de Ag. Basándose en modelos teóricos y medidas de frecuencias de vibración, Linic y Barteu aportaron evidencia de la existencia de un intermedio de tipo oxometalaciclo,^[102] postulado mucho antes por Cant y Hall.^[103] En trabajos posteriores, se confirmó que este intermedio juega un papel fundamental en la selectividad de la reacción en $\text{Ag}(111)$ que puede dar lugar tanto a oxirano como a formaldehído.^[104,105] Estudios teóricos posteriores^[106] muestran que el mismo mecanismo, y, por tanto, la química del intermedio oxometalaciclo, es responsable de la mejor selectividad de $\text{Cu}(111)$ en la epoxidación de estireno observada experimentalmente.^[107] La existencia de este intermedio fue confirmada fuera de toda duda algunos años más tarde empleando una batería de técnicas experimentales propias de la Ciencia de Superficies.^[108] Otro ejemplo de gran relevancia lo constituye la determinación del

mecanismo de reacción correspondiente a la síntesis de NH_3 a partir de H_2 y N_2 catalizada por nanopartículas de Ru, empleando cálculos DFT en modelos de superficie extendida,^[109] una de las muchas contribuciones del grupo de Nørskov tanto en catálisis heterogénea^[110,111] como en electrocatálisis.^[112,113] Entre otras, estos autores han propuesto aproximaciones suficientemente precisas para calcular perfiles de energía libre de Gibbs en reacciones catalizadas heterogéneamente, velocidades de reacción basadas en la teoría del estado de transición y simulaciones en multiescala empleando modelos microcinéticos^[114] o Monte Carlo cinético^[115] que ofrecen una solución aproximada del conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la evolución temporal de reactivos y productos, y permiten, por lo tanto, una comparación directa con el experimento ofreciendo así una herramienta para el diseño y optimización de catalizadores.^[116] Para una descripción más detallada de modelos y métodos empleados para analizar reacciones que se producen en la superficie de un sólido véase la monografía de Nørskov y colaboradores,^[110] así como trabajos de revisión recientes.^[117]

Una de las características de las reacciones que tienen lugar en las superficies de los sólidos es el gran número de etapas elementales implicada. Por ejemplo, en la reacción de desplazamiento de agua en gas ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), usada en la industria para eliminar CO en las reacciones de producción de hidrógeno, existen no menos de 34 etapas elementales lo cual obliga a determinar un gran número de estados de transición y calcular las velocidades, es decir, el equivalente de las constantes de velocidad en el modelo de Arrhenius. Para ello es necesario además seleccionar un modelo de superficie que suele ser Cu(111) ya que el catalizador industrial implica nanopartículas de Cu soportadas en una mezcla de ZnO y Al_2O_3 . Con esta información es posible llevar a cabo simulaciones de la evolución temporal, tanto empleando un método microcinético^[118] como Monte Carlo cinético.^[119] En ambos casos la información que se obtiene es parecida, energía de activación aparente en buen acuerdo con resultados experimentales, y, lo que es más importante, la determinación inequívoca de la(s) etapa(s) limitante(s), mostrando además un cambio en el mecanismo con la temperatura. La importancia de llevar a cabo simulaciones macroscópicas se hace clara al analizar la misma reacción pero en una superficie Cu(321) que contiene escalones, o lo que es lo mismo, átomos de Cu de baja coordinación y, por lo tanto, más reactivos. El estudio de la superficie de energía potencial refleja que, como era de esperar, algunas de las 34 etapas elementales consideradas tienen barreras de energía más bajas que las que corresponden a la superficie Cu(111). Sin embargo, la simulación de Monte Carlo cinético muestra que la actividad catalítica global de la superficie Cu(321) es menor que la de la Cu(111).^[120] Aunque las simulaciones de este tipo suelen llevarse a cabo para modelos de superficies extendidas, es posible emplearlos en sistemas más complejos como los que se encuentran cuando se utilizan catalizadores soportados. Empleando el método cinético de Monte Carlo, un reciente estudio mostró el carácter de catalizador bifuncional que tiene un sistema constituido por nanopartículas de Au soportadas en MoC, que en experimentos con con-

diciones controladas muestra una gran actividad catalítica para esta misma reacción. Las simulaciones de Monte Carlo cinético evidencian la existencia de un efecto cooperativo entre las diferentes regiones del catalizador modelo; las regiones de MoC limpias adsorben y disocian las moléculas de agua mientras que la región de la interfase entre las nanopartículas de Au y el soporte MoC contribuyen a la formación de COOH que es el intermedio clave.^[121] Este tipo de información no puede obtenerse de los perfiles de energía o de energía libre de Gibbs mostrando una vez más la necesidad de este tipo de simulaciones que permiten tener en cuenta efectos de presión y temperatura y ofrecen una visión macroscópica que, de nuevo, puede compararse con el experimento y contribuir a mejorar las características catalíticas del sistema.

Para concluir esta breve descripción del alcance de los métodos de la Química Computacional en el estudio de los mecanismos de reacción en catálisis heterogénea consideraremos el caso de la disociación de hidrógeno molecular en una serie de 28 MXenes de tipo M_2C o M_2N , sistemas que ya hemos comentado que tienen muchas posibilidades en catálisis heterogénea.^[49] Para todos los sistemas estudiados, la molécula de H_2 se disocia sin prácticamente barrera lo que hace prever que los sistemas en cuestión pueden ser buenos candidatos para reacciones de hidrogenación. Sin embargo, un análisis más detallado muestra que el H adsorbido recubre totalmente la superficie del MXene impidiendo totalmente la adsorción de las especies que se pretende hidrogenar. Empleando una combinación de termodinámica *ab initio*^[122,123] y diagramas de fase derivados de simulaciones microcinéticas^[124] es posible determinar las condiciones a las que la superficie de un MXene determinado estará parcialmente recubierto de H. La termodinámica *ab initio* da información acerca de las condiciones de equilibrio para una cobertura dada de un adsorbato en una superficie;^[122,123] en este caso de H dada en el MXene de interés. Por otra parte, que los diagramas de fase derivados de simulaciones microcinéticas constituyen una aproximación novedosa y alternativa que permite determinar las condiciones de presión y temperatura en las que una configuración superficial dada es alcanzable.^[124] Los resultados permiten predecir que, entre los MXenes estudiados, Fe_2C , W_2N y Mo_2C son candidatos potenciales para reacciones de hidrogenación.^[125]

Conclusiones y perspectivas

En este ensayo se han presentado varias aplicaciones de la Química Computacional que van más allá de la predicción y reproducción de valores que corresponden a medidas experimentales. Es obvio que esta capacidad predictiva es importante y es precisamente la que convierte a esta disciplina en un instrumento potente en manos de los químicos puesto que permite acceder con un esfuerzo moderado a información de los sistemas químicos que en ocasiones es difícilmente accesible con el experimento. Los ejemplos discutidos muestran cómo la Química Computacional constituye un instrumento útil para interpretar espectros de todo tipo y

para investigar las etapas que constituyen los mecanismos de reacción. Aunque los ejemplos presentando se engloban en Ciencia de Materiales, Ciencia de Superficies y Catálisis Heterogénea, no hay ningún motivo por el que los métodos de la Química Computacional no puedan ser aplicados en otros campos como la Química Atmosférica, Química de Polímeros, Química de Sistemas Biológicos, y en el Diseño de Fármacos. De hecho, basta investigar las bases de datos para encontrar trabajos excelentes en estos campos cuya descripción queda fuera del alcance de este ensayo.

No podemos concluir sin mirar un poco hacia adelante e intentar predecir cuáles serán las aplicaciones de la Química Computacional en el futuro inmediato. Es innegable que la irrupción de las técnicas de inteligencia artificial y aprendizaje automático ha supuesto una auténtica revolución en muchas áreas de la ciencia, también Química Computacional con la propuesta de utilización de estas técnicas para determinar potenciales interatómicos, desarrollando para ello redes neuronales artificiales que conectan una serie de característica atómicas o geométricas, llamadas *features*, con propiedades de interés, como la energía de interacción.^[126-128] Estas herramientas de aprendizaje automático han irrumpido, por ejemplo, en el diseño de electro-fotocatalizadores^[129] y, en general, en un número creciente de aplicaciones en el ámbito de la Química Computacional,^[130] aunque la aplicación de ciertas de ellas, como las redes neuronales artificiales, está condicionada a disponer de miles, si no decenas de miles de datos para su entrenamiento, una condición no siempre alcanzable, en particular si se plantea simular interacciones de átomos y moléculas en modelos de superficie.

Sin embargo, es posible aplicar otros métodos de aprendizaje automático aun en situaciones en las que se dispone de un número limitado de casos escogidos entre las varias decenas y centenares de posibilidades. Valga señalar el uso de métodos de regresión que ajustan una propiedad diana como la energía de adsorción a partir de una serie de característica superficiales o descriptores. Dichos métodos pueden ir desde ajustes muy sencillos, como el ajuste lineal multivariable, a otros de más sofisticados como el *Kernel ridge regressor*, o incluso a la compartimentación de resultados según características siguiendo los algoritmos tipo árbol de decisión (DTR, del inglés *Decision Tree Regressor*), o del bosque aleatorio (RFR, del inglés *Random Forest Regressor*). Estos tipos de aprendizajes automáticos se han usado ya para ajustar, por ejemplo, las energías de adsorción atómicas en superficies metálicas, con precisiones de cerca los 0.2 eV comparados, así pues, del orden del precisión de los cálculos DFT.^[131,132] Posiblemente la próxima frontera a superar sea usar dichas herramientas para estudiar barreras energéticas,^[132] pero por el momento lo más destacable es la utilización de redes neuronales artificiales como apoyo para encontrar estados de transición más fácilmente.^[133] La utilización de estas técnicas de aprendizaje automático permite encontrar relaciones que se escapan al análisis digamos humano. Analizando bases de datos como NOMAD^[134] o, en su defecto, un número elevado de resultados, es posible, por ejemplo, encontrar las propiedades que debe tener un óxido para activar CO₂.^[135] Con toda

probabilidad, las nuevas generaciones de químicos teóricos y computacionales encontrarán ayuda en este fértil y nuevo campo, del que es posible nazca algún tipo de híbrido entre Química Cuántica y la inteligencia artificial, como se deduce de un artículo de perspectiva reciente.^[136] Sin embargo la posibilidad de disponer de resultados precisos en tiempos cada vez menores, no debe hacernos olvidar que detrás del resultado obtenido subyace la pregunta sobre su origen físico.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICIN) de España a través de los proyectos MCIN/AEI/10.13039/501100011033 PID2020-115293RJ-I00, PID2021-126076NB-I00, TED2021-129506B-C22, la unidad de excelencia María de Maeztu CEX2021-001202-M y la acción COST CA18234

Bibliografía

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond A* **1929**, *123*, 714-733.
- [2] R. S. Mulliken, *Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding*. Nobel Lecture **1966**.
- [3] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, <https://cccbdb.nist.gov/>.
- [4] R. Ramakrishnan, P. O. Dral, M. Rupp, O. A. Von Lilienfeld, *Sci. Data* **2014**, *1*, 140022.
- [5] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry 3rd Edition*, Wiley, **2017**, ISBN: 9781118825990.
- [6] M. Bursch, J. M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022** en prensa, <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>.
- [7] a) L. A. Curtiss, K. L. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221-7230; b) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. L. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108.
- [8] H. R. Larsson, H. Zhai, C. J. Umrigar, G. K.-L. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15932-15937.
- [9] A. Tajiri, P. G. Szalay, A. G. Csaszar, M. Kallay, J. Gauss, E. F. Valeev, B.A. Flowers, J. Vazquez, J. F. J. Stanton, *Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599-11613.
- [10] A. Hellweg, F. Eckert, *AIChE Journal* **2017**, *63*, 3944-3954.
- [11] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4037.
- [12] D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 73-86.
- [13] L. Gonzalez, D. Escudero, L. Serrano-Andres, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 28-51.
- [14] D. Roca-Sanjuan, F. Aquilante, R. Lindh, *Wiley Inter. Rev. Comp. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 585-603.
- [15] R. Improta, F. Santoro, Ll. Blancafort, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3540-3593.
- [16] S. Blanco, A. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11675-11683.
- [17] P. Janthon, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1631-1640.
- [18] P. Janthon, S. Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3832-3839.

- [19] L. Vega, J. Ruvireta, F. Viñes, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 395-403.
- [20] A. Roldán, F. Viñes, F. Illas, J. M. Ricart, K.M. Neyman, *Theoret. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 565-573.
- [21] F. Viñes, F. Illas, K. M. Neyman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7094-7097.
- [22] a) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153-166; b) M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098-1099.
- [23] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* **1997**, *281*, 1647-1650.
- [24] A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332-333.
- [25] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, R. M. Lambert, *Nature* **2008**, *454*, 981-983.
- [26] A. Roldán, S. González, J. M. Ricart, F. Illas, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 348-351.
- [27] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232-235
- [28] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16230-16237.
- [29] J. A. Rodríguez, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, F. Viñes and F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8595-8602.
- [30] J. A. Rodríguez, P. Liu, F. Viñes, F. Illas, Y. Takahashi, K. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6685-6689.
- [31] J. A. Rodríguez, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 427-438.
- [32] Á. Morales-García, A. Macià-Escatllar, F. Illas, S. T. Bromley, *Nanoscale* **2019**, *11*, 9032-9041.
- [33] O. Lamiel-García, K. C. Ko, J. Y. Lee, S. T. Bromley, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1785-1793.
- [34] D. Cho, K. C. Ko, O. Lamiel García, S. T. Bromley, J. Y. Lee, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 3751-3763.
- [35] O. Lamiel García, A. Cuko, M. Calatayud, F. Illas, S. T. Bromley, *Nanoscale* **2017**, *9*, 1049-1058.
- [36] K. C. Ko, J. Y. Lee, S. T. Bromley, F. Illas, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5593-5598.
- [37] R. Valero, A. Morales-García, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4391-4404.
- [38] Á. Morales-García, O. Lamiel-García, R. Valero, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 2413-2421.
- [39] E. R. Remesal, Á. Morales-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 21381-21387.
- [40] D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 1029-1080.
- [41] R. L. Toomes, R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, J.-T. Hoeft, A. Koebbel, O. Schaff, M. Polcik, J. Robinson, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw R. M. Lambert, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7591-7599.
- [42] A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, G. Pacchioni, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7573-7578.
- [43] A. Valcarcel, J. M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1165-1170.
- [44] W. Liu, A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3369-3377
- [45] G. H. Gu, M. Lee, Y. Jung, D. G. Vlachos, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2087.
- [46] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* **2011**, *4*, 4248-4253.
- [47] P. Eklund, J. Rosen, P. O. Å Persson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 113001.
- [48] J. D. Gouveia, F. Viñes, F. Illas, J. R. B. Gomes, *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4*, 054003.
- [49] Á. Morales-García, F. Calle-Vallejo, F. Illas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13487-13503.
- [50] J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, F. Illas, J. R. B. Gomes, *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *260*, 118191.
- [51] Á. Morales-García, A. Fernández-Fernández, F. Viñes, F. Illas, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3381-3385.
- [52] J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5049-5056.
- [53] J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *ACS Nano* **2022**, *16*, 12541-12552.
- [54] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1676.
- [55] D. R. Baer, K. Artyushkova, C. Richard Brundle, J. E. Castle, M. H. Engelhard, K. J. Gaskell, J. T. Grant, R. T. Haasch, M. R. Linford, C. J. Powell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2019**, *37*, 031401.
- [56] O. Travnikova, K. J. Børve, M. Patanen, J. Söderström, C. Miron, L. J. Sæthre, N. Mårtensson, S. Svensson, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, *185*, 191-197.
- [57] P. S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 215-236.
- [58] P. S. Bagus, E. S. Ilton, C. J. Nelin, *Surf. Sci. Rep.* **2013**, *68*, 273-304.
- [59] F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8403-8410.
- [60] N. Pueyo Bellafont, P. S. Bagus, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 214102.
- [61] N. Pueyo Bellafont, F. Viñes, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 324-331.
- [62] A. A. Bakke, H. W. Chen, W. L. Jolly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *20*, 333-336.
- [63] N. García-Romeral, M. Keyhanian, Á. Morales-García, F. Illas, *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 2793-2801.
- [64] P. S. Bagus, F. Illas, J. Casanovas, J. M. Jiménez-Mateos, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *83*, 151-158.
- [65] P.S. Bagus, F. Illas, J. Casanovas, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 168-172.
- [66] P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 215-236.
- [67] P.S. Bagus, C.R. Brundle, F. Illas, F. Parmigiani, G. Polzonetti, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 9025-9034.
- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [69] G. Lu, K. Yu, Z. Wen, J. Chen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1353-1368.
- [70] J. Casanovas, J. M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, J.M. Jimenez Mateos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8071-8076.
- [71] N. Pueyo Bellafont, D. Reta Mañeru, F. Illas, *Carbon* **2014**, *76*, 155-164.
- [72] M. Figueras, I. J. Villar-García, F. Viñes, C. Sousa, V. A. de la Peña O'Shea, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 11319-11327.
- [73] <https://avogadro.cc/docs/tutorials/viewing-vibrations/>
- [74] Y. Tao, W. Zou, S. Nanayakkara, E. Kraka, *J. Mol. Model.* **2020**, *26*, 290

- [75] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310.
- [76] H. A. Pearce, N. Sheppard, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205-217.
- [77] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772-2777.
- [78] P. S. Bagus, W. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 540-544.
- [79] F. Illas, S. Zurita, J. Rubio, A. M. Marquez, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 12372.
- [80] K. Ashley, S. Pons, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 673-695.
- [81] M. A. Chesters, E. M. McCash, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, *44*, 99-108.
- [82] A. J. Roberts, S. Haq, R. Raval, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4823-4827.
- [83] A. Clotet, A. Valcarcel, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18297-18305.
- [84] A. Valcarcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *Chem. Phys.* **2005**, *309*, 33-39.
- [85] A. Valcárcel, A. Clotet, F. Illas, J. M. Ricart, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 311-317.
- [86] S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puentes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2538-2540.
- [87] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4063-4104.
- [88] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colon, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1555-1614.
- [89] X. Hu, G. Li, J. C. Yu, *Langmuir* **2010**, *26*, 3031-3039.
- [90] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 602-613
- [91] W. Zhao, Y. Li, W. Shen, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6838-6850
- [92] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti, *Surf. Sci.* **1992**, *276*, 281-298.
- [93] F. Viñes, A. Iglesias-Juez, F. Illas, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1492-1505.
- [94] F. Haque, S. Chenot, S. Stankic, J. Jupille, F. Viñes, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10622-10628.
- [95] G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *Chem. Rev.* **2014**, *144*, 9559-9612.
- [96] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53-229.
- [97] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515-582.
- [98] R. Rousseau, V. A. Glezakou, A. Selloni, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 460-475.
- [99] X. Chen, A. Selloni, *Chem. Rev.* **2014**, *144*, 9281-9282.
- [100] L. Mino, Á. Morales-García, S. T. Bromley, F. Illas, *Nanoscale* **2021**, *13*, 6577-6585.
- [101] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, A. Jónsson *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901-9904.
- [102] S. Linic, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 310-317.
- [103] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.* **1978**, *52*, 81-94.
- [104] S. Linic, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4034-4035.
- [105] M.-L. Bocquet, A. Michaelides, D. Loffreda, P. Sautet, A. Alavi, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5620-5621.
- [106] D. Torres, N. López, F. Illas, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10774-10775.
- [107] F. J. Williams, D. P. C. Bird, A. Palermo, A. K. Santra, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8509-8514.
- [108] A. Klust, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 5025-5040.
- [109] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2005**, *307*, 555-558.
- [110] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37-46.
- [111] J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, **2014**, ISBN: 9781118888957
- [112] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science* **2017**, *355*, eaad4998.
- [113] A. Vojvodic, J. K. Nørskov, *Natl. Sci. Rev.* **2015**, *2*, 140-143.
- [114] A. H. Motagamwala, J. A. Dumesic, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1049-1076.
- [115] A. P. J. Jansen, *An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions*, Lecture Notes in Physics, vol. 856, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, **2012**.
- [116] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 937-943.
- [117] Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1530
- [118] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1402-1414.
- [119] H. Prats, L. Álvarez-Falcón, F. Illas, R. Sayos, *J. Catal.* **2016**, *333*, 217-226.
- [120] H. Prats, P. Gamallo, F. Illas, R. Sayós, *J. Catal.* **2016**, *342*, 75-83.
- [121] H. Prats, S. Posada-Pérez, J. A. Rodríguez, R. Sayós, F. Illas, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9117-9126.
- [122] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 035406.
- [123] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 046103.
- [124] R. Morales-Salvador, J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11248-11255.
- [125] M. López, Á. Morales-García, F. Viñes, F. Illas, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12850-12857.
- [126] T. Mueller, A. Hernandez, Ch. Wang, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 050902.
- [127] J. Xu, X.-M. Cao, P. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 11155-11179.
- [128] Y. Guan, D. Chaffart, G. Liu, Z. Tan, D. Zhang, Y. Wang, J. Li, L. Ricardez-Sandoval, *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *248*, 117224.
- [129] H. Mai, T. C. Le, D. Chen, D. A. Winkler, R. A. Caruso, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13478-13515.
- [130] J. Schmidt, M. R. G. Marques, S. Botti, M. A. L. Marques, *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 83.
- [131] C. S. Praveen, A. Comas-Vives, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4611-4617.
- [132] O. Piqué, I. Z. Koleva, A. Bruix, F. Viñes, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, F. Illas, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 9256-9269.
- [133] A. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 074106.
- [134] <https://www.nomad-coe.eu/>
- [135] A. Mazheika, Y. Wang, R. Valero, F. Viñes, F. Illas, L. Ghiringhelli, S. Levchenko, M. Scheffler, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 419.
- [136] P. O. Dral, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2336-2347.

Procesos organocatalíticos de desimetrización enantioselectiva

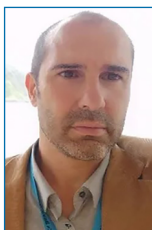
Jorge Humbrías-Martín, Jose A. Fernández-Salas y Jose Alemán 

INVESTIGACIÓN QUÍMICA



J. Humbrías-Martín

J. A. Fernández-Salas



J. Alemán

Resumen: Los químicos orgánicos sintéticos han desarrollado la síntesis asimétrica como respuesta a la preferencia de los sistemas biológicos a la actividad biológica de determinados enantiómeros. Normalmente, las distintas estrategias existentes para la síntesis de moléculas enantioenriquecidas están basadas en la formación de nuevos enlaces donde se genera quiralidad correspondiente. Sin embargo, los métodos para la preparación de compuestos asimétricos basados en la ruptura de enlaces se encuentran menos desarrollados. Dentro de estos últimos, la desprotonación asimétrica mediante la utilización de bases de litio quirales destaca como la transformación principal, a pesar de presentar ciertas desventajas. No obstante, la organocatálisis ha emergido como una alternativa al empleo de estas metodologías y ofrece prometedores resultados dentro del desarrollo de nuevas desprotonaciones asimétricas.

Palabras clave: organocatálisis, síntesis asimétrica, desprotonación enantioselectiva, desimetrización.

Abstract: Asymmetric synthesis was born as a response of the scientific community to the preference of certain biologic systems through one enantiomer over the other. Historically, the generation of new bonds has been the preferred strategy to create the targeted chirality, while counterintuitive bond cleavage has been led a side in the preparation of new chiral molecules. Among the lasts, asymmetric deprotonation using lithium-based bases emerged as the preferred strategy. However, and to overcome certain drawbacks associated with those bases, organocatalysis has appeared as an alternative, showing promising results within enantioselective deprotonation methodologies.

Keywords: organocatalysis, asymmetric synthesis, enantioselective deprotonation, desymmetrization.

¹Dpto. de Química Orgánica. Edificio Facultad de Ciencias (Módulo I). Avda. Francisco Tomás y Valiente 7. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco 28049 Madrid (España).

²Institute for Advanced Research in Chemical Sciences (IAdChem). Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco 28049 Madrid (España).

³Center for Innovation in Advanced Chemistry (ORFEO-CINQA). Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco 28049 Madrid (España).

C-e: jose.aleman@uam.es

Recibido: 20/09/2022

Aceptado: 27/10/2022

ORCID: 0000-0002-9154-4067

Introducción

Permitidnos comenzar este artículo preguntando lo siguiente: ¿crees que el ser humano tiene una obsesión con la simetría? Podríamos decir que sí. En realidad, esta respuesta no es difícil de intuir, puesto que la simetría es posiblemente uno de los primeros conceptos que adquirimos durante nuestra infancia a través de juegos e interacciones con el entorno. Es en este momento en el que comienza nuestra obsesión por ella.^[1] Si nos viéramos obligados a definirla, podríamos recurrir sencillamente al significado que figura en el diccionario. Así, la simetría se define como “la correspondencia exacta en la disposición regular de las partes o puntos de un cuerpo o figura con relación a un centro, un eje o un plano”.

^[2] No obstante, en ocasiones cuando pensamos en simetría, lo hacemos atribuyéndole otros significados como orden,

armonía, belleza o equilibrio. Por tanto, no es de extrañar que hayamos aplicado la simetría a diferentes ámbitos de nuestra vida como es el arte, la música, la arquitectura, la justicia, los derechos humanos, relaciones sociales, biología, matemáticas, física o química; entre muchas otras.^[3] En lo que nos atañe como químicos, sabemos que, como muchos otros entes en nuestro universo, las moléculas pueden ser simétricas. Más concretamente, decimos que una molécula es simétrica cuando, tras realizar diferentes operaciones sobre ella, ésta permanece inalterada e idéntica. Estas operaciones de simetría se realizan en entidades geométricas llamadas elementos de simetría (Figura 1).^[4] Sin embargo, dada la estructura tridimensional de algunas moléculas, podemos encontrar estructuras moleculares que poseen las mismas propiedades fisicoquímicas, pero diferente disposición espacial. Cuando estas mismas moléculas existen como

dos imágenes especulares no superponibles, podemos hablar de enantiómeros y de quiralidad.

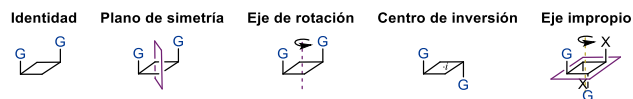


Figura 1. Tipos de elementos de simetría.

Se puede definir la quiralidad como la propiedad de cualquier cuerpo a presentarse como dos formas especulares no superponibles y a ese par de entidades se les denomina enantiómeros. La quiralidad además puede presentarse debido a la presencia de centro estereogénicos, ejes quirales, hélices quirales o planos quirales (Figura 2).^[5]

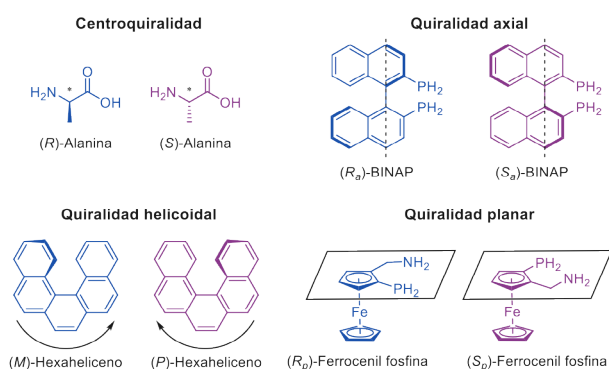


Figura 2. Clasificación de elementos quirales ilustrados con ejemplos

La quiralidad fue muy estudiada durante el siglo XIX, cuando en 1801 el cristalógrafo R. H. Haüy observó la existencia de dos caras hemihedrales en cristales de cuarzo que eliminaban la simetría global que se pensaba que poseía el cristal, reconociéndose por tanto dos cristales enantiomórficos.^[6] A raíz de estas primeras observaciones, en 1848 Louis Pasteur estudió la actividad óptica de sales de tartrato de amonio.^[7] Así observó que la sal obtenida del ácido (+)-tartárico poseía actividad óptica, mientras que la obtenida del ácido paratartrárico (una mezcla racémica sintetizada del ácido tartárico) no poseía ninguna actividad. Por aquel entonces, cuando todavía no se concebía la existencia de enantiómeros tal cual los conocemos hoy en día, supuso un hecho sorprendente, dado que en principio se trataba de la misma sustancia. Al analizar la estructura de los cristales con lupa, Pasteur observó que los cristales de ácido paratartrárico estaban compuestos a su vez de otros dos cristales enantiomórficos, los cuales pudo separar usando unas pinzas. Al medir sus actividades ópticas, resultó que los cristales correspondientes a la sal del ácido (+)-tartárico poseían una actividad óptica contraria a los cristales del ácido (-)-tartárico muy diferentes. Tras sus experimentos, Pasteur concluyó que la quiralidad se daba a nivel molecular además de a nivel macroscópico.

Además del gran descubrimiento de Pasteur por el que se le puede considerar unos de los padres de la estereoquímica, gracias a los avances en otras áreas de conocimiento, sabemos que existe una preferencia en la vida a determina-

dos enantiómeros. Por ejemplo, nuestros aminoácidos únicamente se presentan como un tipo de enantiómeros, lo que repercute en la capacidad que poseen nuestras proteínas en reconocer diferentes enantiómeros. De esta manera, es posible encontrar moléculas donde sus enantiómeros presenten actividades diferentes en nuestro organismo. El que quizás sea el escándalo farmacológico más conocido, que ocurrió aproximadamente entre los años 1957 y 1960 en relación con la diferente actividad que presentaban los dos enantiómeros de la talidomida, ejemplifica muy bien esta divergencia entre enantiómeros.^[8]

Este fármaco se suministraba como antiemético a embarazadas como una mezcla racémica para aliviar el malestar y las náuseas. Sin embargo, mientras que la (*R*)-talidomida presentaba el efecto farmacológico deseado, la (*S*)-talidomida presentaba efectos teratogénicos provocando malformaciones en las extremidades del feto.

Por lo tanto, es de gran importancia el desarrollo de metodologías sintéticas que sean selectivas en la formación de un único enantiómero.^[9] De esta manera, podemos definir la síntesis asimétrica como la síntesis selectiva de un enantiómero frente a otro. Para ello existen diferentes estrategias sintéticas como el empleo de materiales de partida que sean enantioméricamente puros (por ej. aminoácidos o carbohidratos), la utilización de auxiliares quirales o el empleo de la catálisis asimétrica.^[9a,10] El empleo de catalizadores permite llevar a cabo reacciones que de otra manera no tendrían lugar. Además, la catálisis asimétrica ha adquirido un papel protagonista frente al resto de estrategias, ya que permite llevar a cabo reacciones orgánicas siguiendo alguno de los principios de la química verde, al emplear cantidades subestequiométricas de moléculas pequeñas; lo que a su vez conduce a métodos de síntesis más baratos, menos costosos energéticamente y más compatibles con el medioambiente.^[11]

A su vez, la catálisis asimétrica puede clasificarse en tres grupos en función de la naturaleza química del catalizador.^[12] En un primer lugar, podemos encontrar el uso de enzimas como catalizadores. Este tipo de sistemas catalíticos presenta una alta eficiencia en términos de enantioinducción (posiblemente los sistemas de mayor eficiencia), pero se tratan de sistemas con una alta especificidad donde además un cambio en la temperatura o en el pH pueden alterar fácilmente la estructura de la proteína, limitando en ocasiones su aplicabilidad. Por otro lado, encontramos los catalizadores metálicos cuyo uso ha tenido un gran desarrollo en infinidad de metodologías para la inducción de quiralidad.^[13] Por último, en estas últimas dos décadas, la organocatálisis,^[14] el empleo de catalizadores no metálicos y basados en moléculas orgánicas, ha adquirido un gran protagonismo. Su gran desarrollo nace como consecuencia de una necesidad por la búsqueda de encontrar metodologías compatibles con el medioambiente, principalmente al tratarse de catalizadores degradables y por lo general con baja toxicidad, tal y como comentamos en un artículo de esta misma revista.^[14f]

Normalmente todos los métodos englobados en la catálisis asimétrica utilizan moléculas aquirales como materiales

de partida para llevar a cabo la posterior transformación en moléculas quirales enantioenriquecidas. Las moléculas aquirales pueden catalogarse entre proquirales y formas *meso*. Al mismo tiempo, las moléculas proquirales pueden clasificarse en proquiralidad trigonal (con caras enantiotópicas) o tetraédrica (con centros proestereogénicos y grupos enantiotópicos). Por otro lado, una forma *meso* se define como una molécula que contiene dos o más elementos estereogénicos (centros, ejes, hélices o planos), pero cuya imagen especular es superponible debido a la presencia de un elemento de simetría que invalida la quiralidad global de la molécula (Figura 3).^[15] A la hora de inducir quiralidad, los procesos de desimetrización enantioselectiva son particularmente interesantes para la conversión de moléculas con proquiralidad tetraédrica o compuestos *meso*.

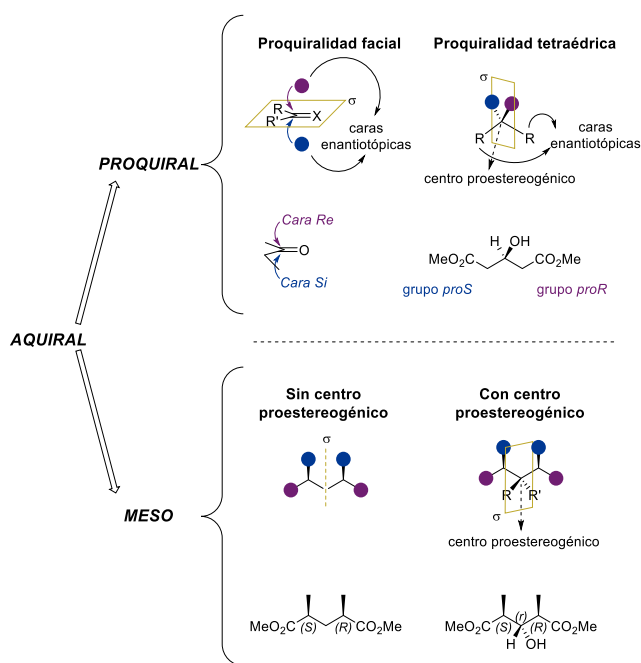
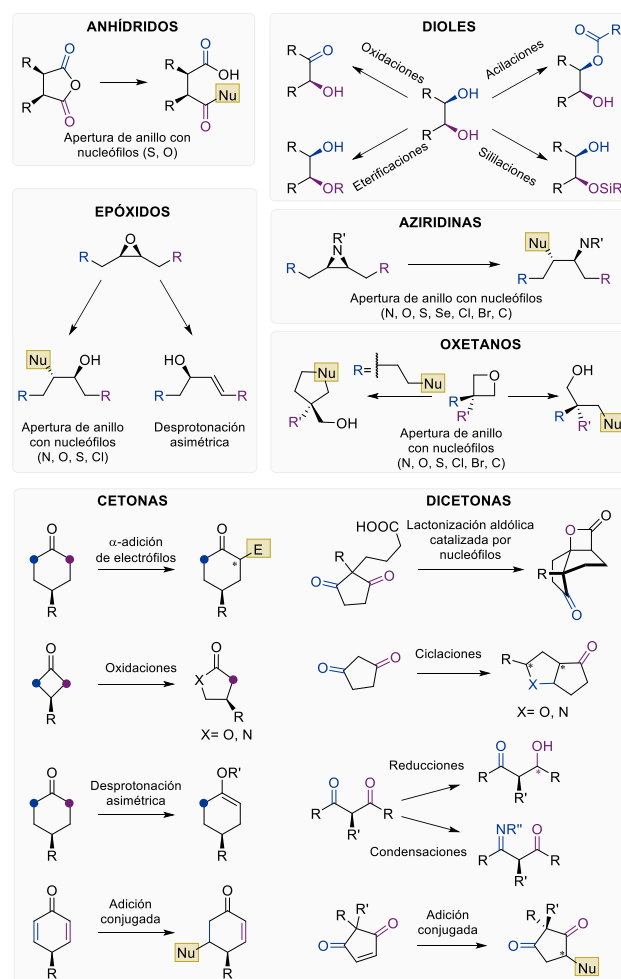


Figura 3. Clasificación de moléculas aquirales.

Los procesos de desimetrización enantioselectiva se pueden definir como “la pérdida de uno o más elementos de simetría en la conversión de una entidad proquiral molecular a una quiral”.^[16] La eliminación de ese elemento de simetría se lleva a cabo mediante la diferenciación de los grupos enantiotópicos presentes en la molécula. Mientras que la desimetrización de una molécula quiral implica la creación de información estereoquímica en la molécula, la desimetrización de un compuesto *meso* desvela la estereoquímica ya existente en la molécula que se encuentra anulada por dicho elemento de simetría.^[17] Por lo tanto, la desimetrización de dichos sustratos ha sido objeto de estudio en síntesis asimétrica y especialmente en catálisis asimétrica, debido a la posibilidad de aumentar la información estereoquímica en una molécula.^[17,18]

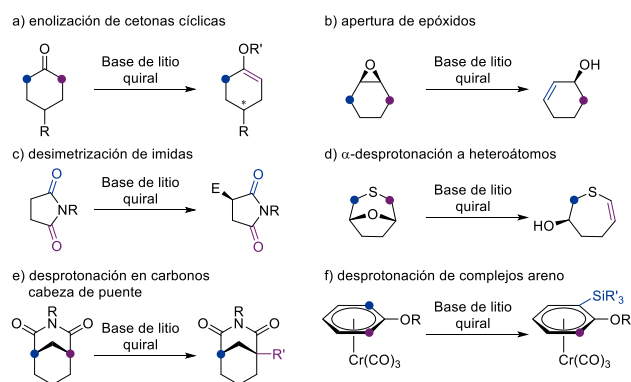
Desimetrizaciones asimétricas organocatalíticas

Como se ha mencionado anteriormente, los métodos organocatalíticos han resultado ser una alternativa eficiente, versátil y respetuosa con el medio ambiente al empleo de catalizadores metálicos, alcanzando además buenos niveles de enantioselectividad.^[14] Así, y en lo concerniente al área aquí presentada, los organocatalizadores han sido ampliamente utilizados en procesos de desimetrización asimétrica de compuestos proquirales y compuestos *meso*. A lo largo de las últimas décadas se han descrito un gran número de ejemplos de desimetrización en sustratos de gran valor sintético en química orgánica,^[19] como, por ejemplo: anhídridos,^[19, 20] (poli)alcoholes,^[19, 21] epóxidos,^[19, 22] aziridinas,^[19, 22] oxetanos^[19, 23] y (di)cetonas^[19, 24] entre otros (Esquema 1).^[19] La mayoría de las metodologías de desimetrización descritas en la bibliografía consisten en la creación de nuevos enlaces, generando nuevos centros estereogénicos en la molécula. La adición de electrófilos, nucleófilos, oxidantes o reductores tiende a ser la principal y más abundante metodología en las desimetrizaciones asimétricas organocatalíticas.^[19]



Esquema 1. Transformaciones generales de algunos de los grupos más empleados en desimetrizaciones asimétricas organocatalíticas.

Una desprotonación asimétrica es una reacción en la que se abstrae un protón selectivamente mediante diferenciación entre protones enantiotópicos gracias al uso de bases quirales. Esta transformación ha sido profundamente estudiada empleando bases de amiduro de litio quirales en la enolización de cetonas, apertura de anillo de epóxidos, desimetrización de imidas, α -desprotonaciones a heteroátomos, y desprotonaciones en carbonos cabeza de puente y complejos areno (Esquema 2).^[25] A pesar de poder encontrar en la bibliografía numerosos ejemplos de desprotonaciones asimétricas con bases quirales de litio, estas presentan ciertos inconvenientes como la incompatibilidad con varios grupos funcionales, así como la dificultad para desarrollar la correspondiente versión catalítica.^[25, 26]



Esquema 2. Tipos de desprotonaciones asimétricas realizadas por bases de litio quirales.

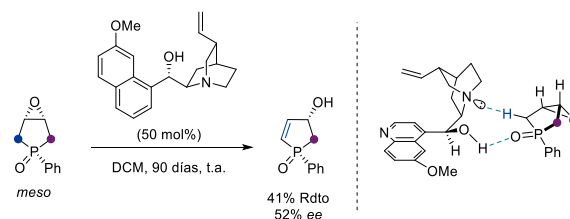
Desprotonaciones asimétricas organocatalíticas

El gran desarrollo de la organocatálisis ha llevado al área al diseño y síntesis de nuevos organocatalizadores básicos que han sido utilizados exitosamente en numerosas reacciones asimétricas.^[27] A pesar de todos los avances en los procesos organocatalizados por bases de Brønsted, únicamente se han descrito algunos ejemplos que impliquen procesos de desprotonación asimétrica. No obstante, estos pocos trabajos han conseguido superar algunas de las limitaciones que el empleo de bases de litio quirales posea; tales como el uso de cantidades estequiométricas de la base quiral empleada y condiciones más suaves de reacción. De manera general, todas las desprotonaciones asimétricas organocatalizadas descritas hasta la fecha pueden englobarse en dos grupos diferentes, dependiendo del sistema catalítico empleado: desprotonaciones directas (catálisis con bases de Brønsted) y desprotonaciones mediante la utilización de una cobase (catálisis dirigida por cationes quirales^[28]).

Desprotonaciones directas

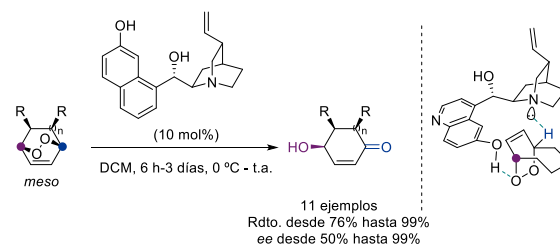
El primer ejemplo de una desprotonación asimétrica organocatalítica fue descrito en 2002 por Pietrusiewicz.^[29] En este trabajo se describe la apertura de un epóxido para formar

el correspondiente alcohol alílico a través de un proceso de β -eliminación catalizado por quinidina. Los autores propusieron un modelo mecanístico en el que el grupo hidroxilo de la quinidina era capaz de establecer enlaces de hidrógeno con el óxido de fosfolano, mientras que el fragmento de quinuclidina abstraía el protón en posición β y *anti* al epóxido (Esquema 3).



Esquema 3. Primer ejemplo de desprotonación asimétrica organocatalizada en desimetrizaciones de epóxidos *meso*.

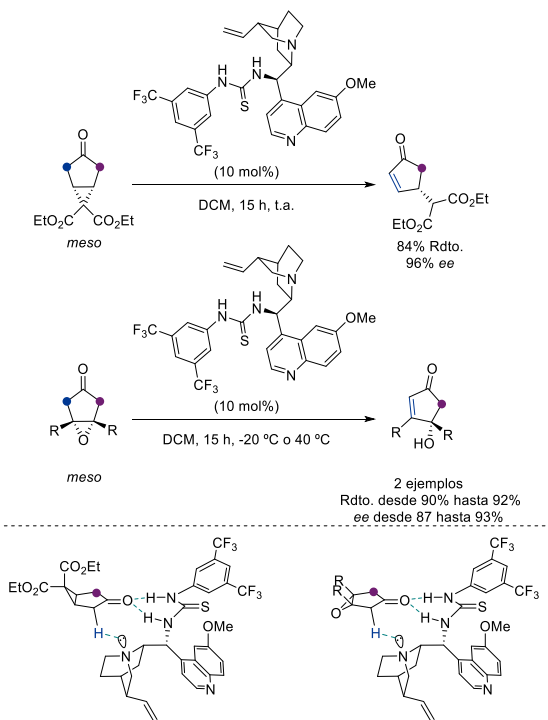
Inspirados por este trabajo pionero en el campo, Toste y colaboradores describieron en 2006 la primera transposición de Kornblum DeLaMare de peróxidos cíclicos catalizada por quinidina.^[30] Las correspondientes 4-hidroxi-enonas se obtuvieron con muy buenos resultados en términos de enantioselectividad y rendimiento. Siguiendo un modelo similar al presentado por Pietrusiewicz, los autores propusieron una desprotonación directa por parte del fragmento de quinuclidina del organocatalizador de quinidina (Esquema 4).



Esquema 4. Desprotonación asimétrica organocatalizada en desimetrizaciones de peróxidos *meso*.

Unos pocos años después, Jørgensen y colaboradores describieron en 2009 una metodología de desimetrización-fragmentación de ciclopentanonas utilizando un sistema organocatalítico basado en tioureas y cinchonas.^[31] Todos los sustratos se obtuvieron con muy buenos rendimientos y enantioselectividades. Considerando la diferente estereoquímica obtenida para sustratos estructuralmente muy parecidos, los autores indicaron que el mecanismo de la reacción debía proceder de manera distinta dependiendo del sustrato empleado. De esta manera, para las ciclopentanonas con un fragmento de malonato, la desprotonación asimétrica y la posterior fragmentación procedían acorde a un mecanismo de tipo E2, donde el protón que se abstrae es el que se encuentra en posición *anti* al malonato, actuando este último como grupo saliente. Por otro lado, las ciclopentanonas que poseen un epóxido en su estructura seguían un mecanismo más parecido a un tipo E1cb, considerando que la confor-

mación del sustrato disponía los sustituyentes R alejados del fragmento de quinuclidina del catalizador por impedimento estérico. En esta disposición y modo de coordinación al catalizador, no existen protones en posición *anti* que puedan ser abstraídos por el catalizador y que conduzcan a un mecanismo tipo E2 (Esquema 5).

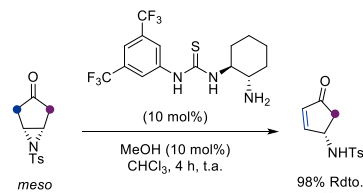


Esquema 5. Desimetrización asimétrica organocatalizada de ciclopentanonas mediante desprotonación asimétrica.

Más recientemente, Monasterolo y Adamo, utilizando un sistema catalítico bifuncional basado en tiourea y una amina primaria, han descrito la desimetrización de una aziridina *meso*.^[32] La isomerización de la aziridina a la amina alílica procedió con muy buenos niveles de rendimiento y buena enantioselectividad. Teniendo en cuenta que el organocatalizador posee una amina primaria en su estructura, los autores propusieron dos posibles mecanismos para el transcurso de la reacción. El primero de ellos consistía en un ciclo catalítico basado en los ejemplos anteriormente descritos a través de una desprotonación asimétrica. El segundo mecanismo consistía en la formación de la enamina a través de la amina primaria del catalizador, y posterior isomerización al producto final (Esquema 6).

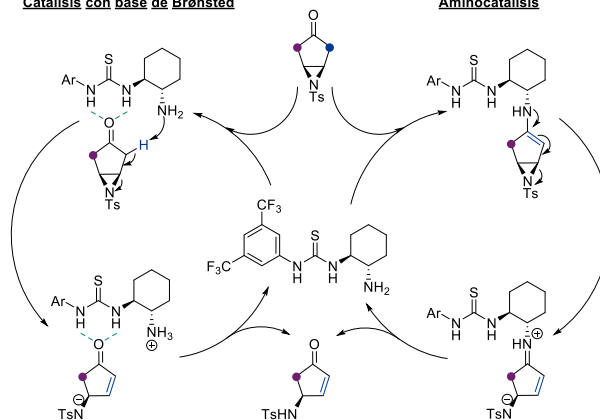
Desprotonaciones con cobase

Alternativamente a las desprotonaciones asimétricas organocatalizadas directas, donde el organocatalizador presenta una base de Brønsted en su estructura, también se han desarrollado metodologías en las que la etapa de desprotonación asimétrica es llevada a cabo por una base



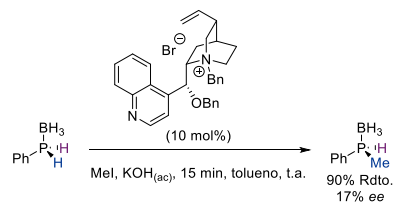
Catálisis con base de Brønsted

Aminocatálisis



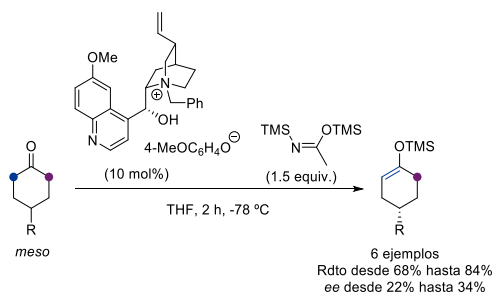
Esquema 6. Desimetrización asimétrica organocatalizada de aziridinas *meso* via desprotonación asimétrica o formación de enamina.

aqirol. En estos casos, la función del organocatalizador es la de proveer un entorno quiral para asegurar que la base pueda diferenciar entre los protones enantiotópicos y permitir así que se lleve a cabo la desprotonación asimétrica. El primer ejemplo descrito que empleó este tipo de metodología fue desarrollado por Lebel y colaboradores en 2003.^[33] En su trabajo describen la síntesis de fosfina-boranos en condiciones suaves de reacción empleando condiciones de transferencia de fase. Los autores fueron capaces de inducir algo de enantioselectividad gracias al uso de una sal de amonio derivada de cinchonidina (Esquema 7).



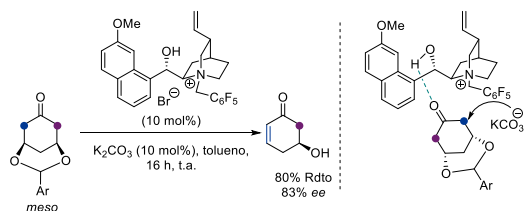
Esquema 7. Primera desimetrización asimétrica organocatalizada usando un catalizador de transferencia de fase.

A raíz de este primer ejemplo empleando catalizadores de transferencia de fase, en 2013 Oudeyer y Levacher describieron una desimetrización de cetonas cíclicas a través de una secuencia de desprotonación asimétrica seguida de siliación del correspondiente enolato.^[34] De esta manera, los autores pudieron obtener los silil enol éteres con buenos rendimientos, aunque con bajas enantioselectividades (Esquema 8).



Esquema 8. Desimetrización asimétrica organocatalizada de cetonas cíclicas usando catálisis dirigida por cationes quirales.

A pesar de la baja enantioselectividad inducida en estos primeros ejemplos, más recientemente, en 2019, Adamo y colaboradores describieron la desimetrización asimétrica de la *cis*-3,5-*O*-arilidenciclohexanona, obteniendo el correspondiente ciclohexenol con buen rendimiento y enantioselectividad.^[35] La reacción se llevó a cabo empleando una sal de amonio derivada de la quinidina que es capaz de establecer enlaces de hidrógeno con el sustrato y a la vez proporcionar un entorno quiral para que el carbonato desprotona preferentemente uno de los protones enantiotópicos (Esquema 9).



Esquema 9. Desimetrización asimétrica organocatalizada de la *cis*-3,5-*O*-arilidenciclohexanona cíclicas usando catálisis dirigida por cationes quirales.

Conclusiones

En este artículo hemos intentado proporcionar una visión general del desarrollo de las desprotonaciones asimétricas aplicadas a procesos de desimetrización enantioselectiva dentro del campo de la organocatálisis. Frecuentemente cuando pensamos en introducir quiralidad en nuestra reacción, solemos recurrir a métodos de síntesis que implican la formación de centros estereogénicos. Generar quiralidad por ruptura de enlaces parece por lo tanto contraintuitivo y es por ello por lo que la desprotonación asimétrica sigue siendo hoy en día una reacción menos explorada. Contrariamente al empleo de bases de litio quirales, la organocatálisis asimétrica ofrece la posibilidad de desarrollar nuevas desprotonaciones asimétricas de una manera sencilla, catalítica y compatible con una mayor variedad de grupos funcionales. Dentro de las vertientes de la organocatálisis, el uso de sales de amonio y bases de Brønsted han permitido llevar a cabo las desprotonaciones asimétricas en procesos de desimetrización en condiciones suaves de reacción obteniéndose enantioselectividades que van de moderadas a excelentes. A pesar de estos resultados prometedores, aún queda mucho para seguir explorando y aplicando las desprotonaciones asimétricas a nuevos sustratos y con diferentes sistemas organocatalíticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la financiación del Gobierno de España (RTI2018-095038-B-I00), Comunidad de Madrid (European Structural Funds S2018/NMT-4367), proyectos sinérgicos I+D (Y2020/NMT-6469). J. A. F.-S. agradece la financiación del contrato Ramón y Cajal al Ministerio de Ciencia e Innovación.

Bibliografía

- [1] a) Y. Sasaki, W. Vanduffel, T. Knutsen, C. Tyler, R. Tootell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 3159. b) D. W. Evans, P. T. Orr, S. M. Lazar, D. Breton, J. Gerard, D. H. Ledbetter, K. Janosco, J. Dotts, H. Batchelder, *PLoS One* **2012**, *7*, 38966.
- [2] El significado de la palabra simetría fue consultado en la RAE en la siguiente url: <https://dle.rae.es/simetr%C3%ADa> Fecha de la consulta el 2 de agosto de 2022.
- [3] a) L. M. Lederman, C. T. Hill, *Symmetry and the Beautiful Universe*, Prometheus Books, New York, **2004**. b) K. Mainzer, *Symmetry and Complexity the Spirit and Beauty of Nonlinear Science*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **2005**. c) J. S. Durand-Niconoff, L. Cruz-Kuri, R. Romero-Patiño, Ó. García-Barradas, S. Cruz-Sánchez, "Y la simetría, ¿qué es?," puede encontrarse en la página <https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol23num3/articulos/simetria/index.html>. Fecha de consulta el 27 de julio de 2022.
- [4] S. C. Rakshit, *Atomic and Molecular Symmetry Groups and Chemistry*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Abingdon, **2022**.
- [5] A. Clark, R. Kitson, N. Mistry, P. Taylor, M. Taylor, M. Lloyd, C. Akamune, *Introduction to Stereochemistry*, Royal Society Of Chemistry, Croydon, **2021**.
- [6] a) A. Guijarro, M. Yus, *The Origin of Chirality in the Molecules of Life*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2009**. b) W. J. Lough, I. W. Wainer, *Chirality in Natural and Applied Science*, Blackwell Science, Oxford, **2003**. c) P. J. Ramberg, *Chemical Structure, Spatial Rearrangement, The Early History of Stereochemistry*, Ashgate Publishing Limited, **2003**.
- [7] L. Pasteur, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1848**, *26*, 535–539.
- [8] N. Vargesson, *Birth Defects Res. Part C - Embryo Today Rev.* **2015**, *105*, 140–156.
- [9] a) J. R. Cossy, in *Comprehensive Chirality* (Eds.: H. Yamamoto, E.M. Carreira), Elsevier Science, **2012**, pp. 1–7. b) A. M. P. Koskinen, Ed., *Asymmetric Synthesis of Natural Products*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2012**. c) A. Nag, Ed., *Asymmetric Synthesis of Drugs and Natural Products*, Taylor & Francis Group, LLC, New York, **2018**. d) Z. Wang, *Molecules* **2019**, *24*, 3412–3450. e) H. Peng, F. E. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6281–6301.
- [10] a) M. Christmann, S. Bräse, Eds., *Asymmetric Synthesis-The Essentials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**. b) R. E. Gawley, J. Aubé, *Principles of Asymmetric Synthesis Principles of Asymmetric Synthesis*, Elsevier Ltd., Fayetteville, **2012**. c) G. V Smith, *Principles and Applications of Asymmetric Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [11] A. Patti, *Green Approaches To Asymmetric Catalytic Synthesis*, Springer, Dordrecht, **2011**.

- [12] E. N. Jacobsen, A. P. Basel, H. Y. Nagoya, Eds., *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, **2000**.
- [13] a) J. D. Hayler, D. K. Leahy, E. M. Simmons, *Organometallics* **2018**, *38*, 36–46. b) H.-U. Blaser, E. Schmidt, Eds., *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [14] Para consultar reviews generales: a) S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178–2189. b) A. Dondoni, A. Massi, A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638–4660. c) M. J. Gaunt, C. C. C. Johansson, A. McNally, N. T. Vo, *Drug Discov. Today* **2007**, *12*, 8–27. d) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138–5175. e) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726–3748. f) J. Alemán, S. Cabrera, *An. Quím.* **2008**, *105*, 189–197.
- [15] [15] a) “A term for the achiral member(s) of a set of diastereoisomers which also includes one or more chiral members”. Definición de compuestos *meso* incluida en la IUPAC. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. b) “Prochirality” puede encontrarse en la página <https://chem.libretexts.org/@go/page/31430>, **2021**. Fecha de consulta el 27 de julio de 2022. b) A. Patti, C. Sanfilippo, *Symmetry* **2020**, *12*, 1454–1480.
- [16] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193–2222.
- [17] a) J. Mérad, M. Candy, J.-M. Pons, C. Bressy *Synthesis* **2017**, *49*, 1938–1954. b) E. García-Urdiales, I. Alfonso, V. Gotor, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR110-PR180.
- [18] Para consultar reviews generales: a) M. C. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 1765–1784. b) T. Rovis, in *New Frontiers in Asymmetric Catalysis* (Eds.: K. Mikami, M. Lautens), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2007**, pp. 275–311. c) R. S. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 1–19. d) M. Wang, M. Feng, B. Tang, X. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 7147–7155. e) X. P. Zeng, Z. Y. Cao, Y. H. Wang, F. Zhou, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7330–7396.
- [19] Para consultar reviews generales sobre desimetrizaciones organocatalíticas asimétricas: a) A. Quintavalla, L. Cerisoli, E. Montroni, *Curr. Organocatalysis* **2014**, *1*, 107–171. b) A. Borissov, T. Q. Davies, S. R. Ellis, T. A. Fleming, M. S. W. Richardson, D. J. Dixon, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5474–5540. c) Y. Xu, T.-Y. Zhai, Z. Xu, L.-W. Ye, *Trends Chem.* **2022**, DOI 10.1016/J.TRE-CHM.2021.12.010. d) M. Escolano, D. Gaviña, J. Torres, S. Díaz-Oltra, C. del Pozo, *European J. Org. Chem.* **2021**, 2923–2939.
- [20] Para consultar reviews generales sobre desimetrizaciones organocatalíticas de anhídridos: a) C. Zheng, F. E. Chen, *Chinese Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1–8. b) Z. Rodríguez-Docampo, S. J. Connon, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 151–168. c) M. D. Díaz de Villegas, J. A. Gálvez, P. Etayo, R. Badorrey, P. López-Ram-De-Viú, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5564–5587. d) I. Atodiresei, I. Schiffers, C. Bolm, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5683–5712. e) Y. Chen, P. McDaid, L. Deng, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2965–2983. f) A. C. Spivey, B. I. Andrews, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3131–3134.
- [21] Para consultar reviews generales sobre desimetrizaciones organocatalíticas de (poli)alcoholes: a) M. D. Díaz-De-Villegas, J. A. Gálvez, R. Badorrey, M. P. López-Ram-De-Viú, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 13920–13935. b) C. E. Müller, P. R. Schreiner, P. R. Schreiner, C. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6012–6042.
- [22] Para consultar reviews generales sobre desimetrizaciones organocatalíticas de epóxidos y aziridinas: a) S. Meninno, A. Lattanzi, *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22*, 3632–3642. b) P. A. Wang, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1677–1695.
- [23] Para consultar reviews generales sobre desimetrizaciones organocatalíticas de oxetanos: a) A. Sandvoß, J. M. Wiest, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 5871–5879. b) R. Zhang, W. Guo, M. Duan, K. N. Houk, J. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18055–18060.
- [24] Para consultar reviews generales sobre desimetrizaciones organocatalíticas de (di)cetonas: a) T. Das, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 14484–14509. b) Y. X. Ding, Z. H. Zhu, C. Bin Yu, Y. G. Zhou, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 1942–1952. c) J. Sietmann, J. M. Wiest, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6964–6974. d) K. A. Kalstabakken, A. M. Harned, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9571–9585.
- [25] Para consultar reviews sobre la desprotonación asimétrica con bases de litio quirales: a) A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, in *Lithium Compounds in Organic Synthesis: From Fundamentals to Applications* (Eds.: R. Luisi, V. Capriati), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**, pp. 297–328. b) N. S. Simpkins, M. D. Weller, *Org. React.* **2013**, *79*, 317–635. c) N. S. Simpkins, M. D. Weller, *Top. Stereochem.* **2010**, *26*, 1–52. d) D. Hoppe, G. Christoph, in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Eds.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, **2004**, pp. 1055–1164. e) P. O’Brien, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1439–1458.
- [26] J. Eames, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 393–401.
- [27] Para consultar reviews sobre el Desarrollo de nuevos organocatalizadores básicos: a) T. R. Puleo, S. J. Sujansky, S. E. Wright, J. S. Bandar, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 4216–4229. b) A. Kondoh, M. Terada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 339–356. c) Y. Wang, Z. Cao, Q. Li, G. Lin, J. Zhou, P. Tian, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8080–8090. d) Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Chem. – A Eur. J.* **2018**, *24*, 10–17. e) B. Teng, W. C. Lim, C. H. Tan, *Synlett* **2017**, *28*, 1272–1277. f) H. Krawczyk, M. Dziegielewski, D. Deredas, A. Albrecht, Ł. Albrecht, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 10268–10277. g) C. Palomo, M. Oiarbide, R. López, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 632–653.
- [28] Para la elaboración de este artículo de revision, se optó por traducir el término inglés *chiral-directed catalysis* por catálisis dirigida por cationes.
- [29] K. M. Pietrusiewicz, M. Koprowski, Z. Pakulski, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1017–1019.
- [30] S. T. Staben, X. Linghu, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12658–12659.
- [31] G. Dickmeiss, V. De Sio, J. Udmark, T. B. Poulsen, V. Marcos, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6650–6653.
- [32] M. Costanzo, M. Cortigiani, M. W. Gillick-Healy, B. G. Kelly, C. Monasterolo, M. F. A. Adamo, *European J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 4560–4565.
- [33] H. Lebel, S. Morin, V. Paquet, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2347–2349.
- [34] A. Claraz, S. Oudeyer, V. Levacher, *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 764–768.
- [35] M. Cortigiani, A. Mereu, M. Gillick Healy, M. F. A. Adamo, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 4112–4119.

INVESTIGACIÓN
QUÍMICA



F. Lloret Pastor

Instituto de Ciencia Molecular
Universidad de Valencia
Catedrático José Beltrán, 2, 46980
Paterna (Valencia)
Ce: francisco.lloret@uv.es
Recibido: 20/07/2022
Aceptado: 19/09/2022

Fijación biológica del nitrógeno y síntesis del nitrato: usos y aplicaciones

Francesc Lloret Pastor

Resumen: El presente artículo revisa el mecanismo sobre la fijación biológica del nitrógeno, su transformación bacteriana hasta anión nitrato y la contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno. Se describe brevemente la historia de su síntesis y la de su extracción como mineral, así como la de su uso como fertilizante y explosivo.

Palabras clave: Nitratos, nitritos, óxidos de nitrógeno, nitrogenasa, fijación de nitrógeno, bacterias diazotrofas.

Abstracts: This article reviews the mechanism of biological nitrogen fixation, its bacterial transformation to nitrate anion, and atmospheric pollution by nitrogen oxides. The history of its synthesis and that of its extraction as a mineral, as well as its use as a fertilizer and explosive, are briefly described.

Keywords: Nitrates, nitrites, nitrogen oxides, nitrogenase, nitrogen fixation, diazotrophic bacteria.

Introducción

En un artículo anterior (*An. Quím.* 2019, 115(3), 218-226)¹, se describió la bioquímica del ion nitrato, NO_3^- ; a través de sus metabolitos el ion nitrito, NO_2^- ; y el óxido nítrico, NO , y se analizó su uso terapéutico y antibactericida, así como sus propiedades cardiovasculares, especialmente las vasodilatadoras. También se examinaron los nitratos orgánicos discutiendo sus aplicaciones como fármacos. En este se pretende completar el estudio de este anión abordando su formación a partir de la fijación biológica y sintética del nitrógeno, así como su uso en fertilizantes y explosivos.

La primera parte del artículo describe la fijación biológica del nitrógeno, la cual se inicia con la coordinación de una molécula de nitrógeno del aire, N_2 , al centro activo de la enzima nitrogenasa. Fruto de esta unión se formará amoníaco, NH_3 . Durante esta fase amoniacal, las bacterias nitrificantes lo transformarán a ion nitrito, el cual será oxidado al anión nitrato por mediación de las bacterias nitrificantes. Posteriormente, las bacterias desnitrificantes lo reducirán hasta nitrógeno elemental, en forma de dinitrógeno, N_2 , devolviéndolo de nuevo a la atmósfera y cerrando así el ciclo. Durante el proceso de reducción se forman los óxidos de nitrógeno, NO (óxido nítrico) y N_2O (óxido nitroso como especies intermedias. Estos óxidos juegan un relevante papel en el calentamiento global del planeta y en la destrucción de la capa de ozono.

Finalmente, se describe la síntesis del nitrato en el laboratorio, discutiendo las enormes dificultades que se tienen que superar para tal proeza, así como sus aplicaciones e incidentes sociales y políticos ocasionados por la producción y control del mismo.

La fijación biológica del nitrógeno (FBN)

La mayor parte del nitrógeno de nuestro planeta se encuentra en la atmósfera, en el aire (un 78 % de su volumen), bajo la forma de dinitrógeno o nitrógeno molecular, N_2 . Esta molécula es muy estable, con muy baja reactividad, por lo que se la puede clasificar como un gas inerte. En su forma molecular no puede ser directamente aprovechado por los seres vivos. Para ello hay que fijarlo, es decir, unirlo a otros elementos como el hidrógeno u oxígeno; procesos que requieren mucha energía y el uso de catalizadores.

En general, hablamos de la "fijación del nitrógeno" para referirnos a la formación de compuestos nitrogenados a partir del nitrógeno molecular. A nivel del suelo, esta fijación ocurre principalmente por la acción de ciertas bacterias procariontas denominadas *diazotrofas*, es decir, consumidoras de N_2 (*di* = dos; *azo* = N; *trofo* = comer), capaces de reducir al N_2 a amoníaco o ion amonio, NH_4^+ .

El suelo que cultivamos no es materia inerte. En realidad, es una gigantesca fábrica, un enorme laboratorio en el que seres microscópicos, esenciales para la vida, habitan y se multiplican en un misterioso submundo. Un solo gramo del suelo contiene alrededor de 10^8 - 10^9 bacterias. A esta zona del subsuelo, cercana a las raíces de las plantas, se denomina *rizosfera*.

A finales del siglo XVII se empezó a usar nabo como alimento para ganado, observándose que los campos donde estos habían sido sembrados daban muy buenos resultados en los cultivos posteriores. Este hecho se asoció con la aparición de una sustancia denominada salitre o nitro (en la actualidad nitrato). Se observó que, aparte de los nabos, otras leguminosas también mejoraban la fertilidad de los terrenos para futuros cultivos. Con ello se introdujo la técnica

de la rotación de cultivos, consistente en alternar el cultivo de distintas plantas en el mismo suelo cada año, habitualmente cereales y leguminosas.

A pesar de estas evidencias, los experimentos mostraron que la molécula N_2 era prácticamente inerte, por lo que muchos científicos descartaron la idea, introducida por los agricultores, de que las plantas eran capaces de fijar nitrógeno del aire convirtiéndolo en amoníaco o nitrato. De hecho, el famoso químico francés Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) llamó al nitrógeno "azoe" que significa "sin vida", puesto que, a diferencia del oxígeno, el nitrógeno del aire no servía para la respiración.

Tuvieron que pasar casi dos siglos para que los químicos alemanes Hermann Hellriegel (1831-1895) y Hermann Wilfarth (1853-1904) lograran probar la fijación biológica del nitrógeno, sugiriendo que ésta se producía en los nódulos de las raíces de leguminosas, aquellas plantas que los agricultores denominaban "fijadoras de nitrógeno". Unos años más tarde, en 1890, el microbiólogo neerlandés Martinus Willem Beijerinck (1851-1931) logró aislar unas bacterias del género *Rhizobium* (los rizobios, del griego *riza* = raíz y *bios* = vida) que vivían en simbiosis con las leguminosas (tréboles, alfalfa, soja, alubias, guisantes, etc.) las cuales eran responsables de la fijación del nitrógeno.²

Estas bacterias son capaces de fijar el nitrógeno del aire gracias a que poseen una enzima oxidoreductasa, denominada *nitrogenasa*, que cataliza reacciones de transferencia electrónica. Específicamente reduce el nitrógeno molecular a amoníaco, el cual resulta fácilmente asimilable por la planta que lo incorpora inmediatamente formando aminoácidos. La mayoría de estas bacterias *diazótrofas* sólo fijan N_2 cuando están en simbiosis con las plantas, aunque se conocen algunas que lo hacen en estado libre. La planta las alimenta con sus azúcares y las bacterias le proporcionan su indispensable amoníaco, realizando así un intercambio nutritivo. Durante la vida de la planta, el suelo se enriquece de nitrógeno a través de los exudados de las raíces. Cuando la planta muere, su contenido en nitrógeno ayuda a fertilizarlo para el próximo cultivo.

Composición y mecanismo de la nitrogenasa

De manera general, las nitrogenasas están formadas por dos componentes. El componente 1, denominado molibdoferroproteína o dinitrogenasa, es un heterodímero $\alpha\beta$ (ver Figura 1). La cadena α contiene el cúmulo M (Fe_7S_9Mo) donde se encuentra el cofactor hierro-molibdeno ($FeMo$), que realmente es el centro activo para la reducción del N_2 a NH_3 (Figura 2). El cúmulo se mantiene unido a la proteína mediante un residuo de cisteína y otro de histidina. La cadena β contiene al cúmulo P (Fe_8S_7) unido a la proteína por 6 residuos de cisteína (Figura 2). Existen dos copias de este heterodímero por cada molécula de nitrogenasa $\alpha\beta\alpha\beta$ (Figura 1).³

El componente 2, denominado ferroproteína o reductasa de la nitrogenasa, es un homodímero, γ_2 , formado por dos cadenas γ (Figura 1) que comparten el cúmulo F (Fe_4S_4) que se encuentra unido a la proteína mediante cuatro residuos de

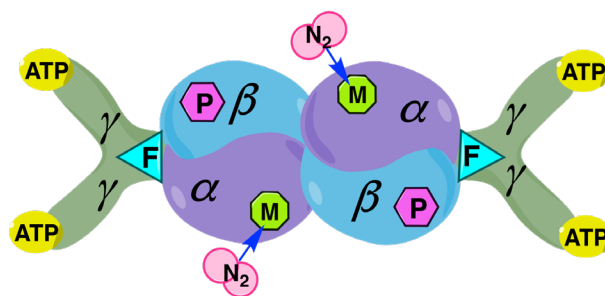


Figura 1: La enzima nitrogenasa. En tonos verdes las subunidades γ de la reductasa (Componente 2) y en violeta y azul las $\alpha\beta$ de la dinitrogenasa (Componente 1).

cisteína que unen 2 ATP (Figura 2), los cuales se hidrolizan durante la transferencia electrónica al componente 1. Existen dos copias de estos homodímeros por cada nitrogenasa. Al combinar ambos componentes se forma el complejo nitrogenasa de la Figura 1: ocho cadenas polipeptídicas con una estructura $(\gamma_2)(\alpha\beta)(\alpha\beta)(\gamma_2)$.

El dinitrógeno tiene un triple enlace que lo hace muy estable e inerte. La energía necesaria para romper este triple enlace es muy elevada (943 kJ/mol). Su reducción a NH_3 requiere un importante aporte de energía, la cual se consigue a partir de la hidrólisis del ATP, del que se consume una gran cantidad. Los electrones se transfieren, de uno en uno, desde una ferredoxina reducida hasta el Componente 2, junto con una hidrólisis masiva de ATP. Por cada dos electrones se consumen hasta cuatro ATP. Finalmente, los electrones son transferidos al Componente 1, de esta forma, el cúmulo P almacena electrones hasta ser requeridos por el cofactor MoFe para producir la reducción de N_2 a NH_3 .

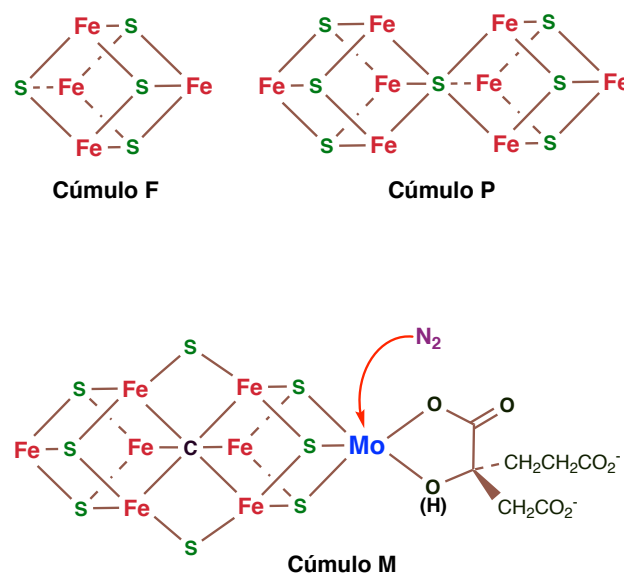


Figura 2: Los cúmulos metálicos de los componentes de la nitrogenasa. En el cúmulo M se indica la coordinación del N_2 .

En la Figura 3 (izquierda) se muestra un diagrama muy simplificado de OM de la molécula de dinitrógeno, en donde se indican los orbitales enlazantes σ y π que conforman el triple enlace. El LUMO de esta molécula está formado por los orbitales π antienlazantes, los cuales le confieren una cierta capacidad aceptora π al dinitrógeno. Su coordinación al molibdeno se realiza a través de este LUMO, al cual se van transfiriendo los electrones de la nitrogenasa (parte central de la Figura 3). Dado su carácter antienlazante, a medida que el LUMO se va poblando electrónicamente, el orden de enlace va disminuyendo, debilitándose y permitiendo la disociación del N_2 . A la derecha de la Figura 3 se indica la secuencia de debilitamiento del enlace a medida que se alojan electrones en el LUMO. Con los dos primeros electrones se forma la diimida, $HN=NH$ (orden de enlace = 2), el siguiente par forma la hidrazina H_2N-NH_2 (orden de enlace = 1), la cual se disocia en dos moléculas de NH_3 con la llegada del tercer par de electrones.

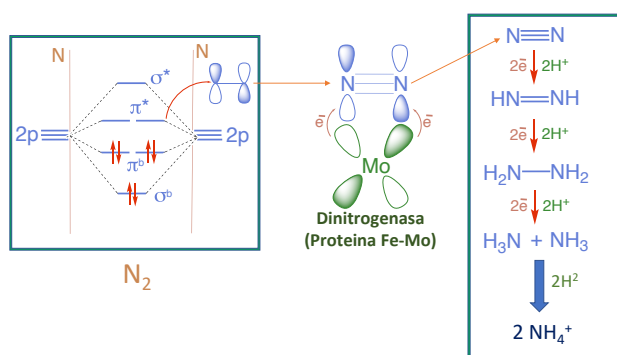
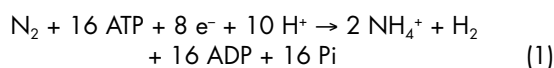


Figura 3: (Izquierda) Diagrama simplificado de los orbitales moleculares del N_2 . (Centro) Coordinación del N_2 al Mo mostrando el LUMO que actúa como aceptor π . (Derecha) Secuencia de la disminución del orden de enlace con la entrada de electrones al LUMO.

Aunque el proceso parece requerir seis electrones, en realidad intervienen ocho, ya que el cofactor MoFe usa el primer par de electrones para reducir dos H^+ a H_2 , lo que permite la unión del N_2 al molibdeno. La reacción (1) describe la ecuación global más probable, siendo los productos formados la adenosina difosfato (ADP) y un fosfato orgánico, generalmente un ortofosfato (P_i). El amoníaco formado se incorpora rápidamente a distintos componentes de la célula para formar aminoácidos. En condiciones naturales se ha estimado que la demanda energética puede superar las 30 moléculas de ATP por molécula de N_2 . Por esta razón, los microorganismos han seleccionado mecanismos para inactivar a la enzima cuando haya amoníaco o nitrato disponible en el suelo, evitando así un inútil gasto energético.



Las cantidades necesarias de ATP son tan importantes que el desarrollo y crecimiento de la bacteria se ve afectado de tal forma que, cuando esta tiene que fijar nitrógeno, su desarrollo queda paralizado, dedicando toda su energía a la

fijación. Tan solo cuando no tiene que fijar nitrógeno puede desarrollarse y reproducirse con normalidad.

En la actualidad se conocen tres tipos de nitrogenasas según el metal que acompaña al hierro en el cofactor FeM del centro activo: (1) La nitrogenasa de molibdeno que es la más abundante y común; (2) la nitrogenasa de vanadio, encontrada en la *Azotobacter Vinelandii* y (3) la nitrogenasa de hierro, aislada en la *Rhodobacter Capsulat*. En todas estas nitrogenasas, el heteroátomo, M, es hexacoordinado.⁴ En la Fe-Mo, el molibdeno se encuentra en el estado de oxidación IV, esto es una configuración electrónica $4d^2$. El cofactor Fe-V es isoelectrónico con el Fe-Mo y el vanadio se encuentra en estado de oxidación III (configuración $3d^2$). Las geometrías de estos tres cofactores presentan básicamente el mismo entorno químico. Las nitrogenasas con cofactor Fe-Mo son las más eficientes en el proceso de reducción. La reactividad disminuye en el orden: $Mo > V > Fe$.

La asociación rizobio-leguminosa: una pareja perfecta

La simbiosis "rizobio-leguminosa" es una de las más complejas y eficientes que se conocen a la hora de fijar el nitrógeno. Aparte del intercambio nutritivo existe un importante acoplamiento genético entre huésped y anfitrión que codifica los procesos de infección, la formación de nódulos y la protección de la nitrogenasa.⁵ De hecho, esta simbiosis es muy específica de forma que existe un tipo de rizobio para cada especie de leguminosa. Cuando la planta requiere nitrógeno, el primer paso para poder establecer la simbiosis es la liberación de productos fotosintéticos característicos que actuarán como atrayentes de un grupo concreto de bacterias. El rizobio inicia el proceso de infección sintetizando y excretando una serie de exopolisacáridos y fitohormonas que solo se expresan en presencia de las lectinas específicas liberadas por la leguminosa. Estos productos debilitan la epidermis de la raíz permitiendo penetrar al rizobio. Una vez dentro empiezan a dividirse vertiginosamente formando los nódulos, en donde los rizobios se dedican exclusivamente a fijar nitrógeno, perdiendo el resto de sus funciones vitales, tales como la nutrición (dependerán exclusivamente de los fotosintatos que les proporcione la leguminosa) y la reproducción (la división celular cesa en el momento que se inicia la fijación). Con esta nueva vida, las bacterias sufren fuertes modificaciones morfológicas y fisiológicas que las transforman en las denominadas "bacterioides".

Todas estas bacterias procariotas del género *Rhizobium* son aeróbicas, necesitan oxígeno para vivir. Pero hay un inconveniente, la nitrogenasa presenta una sensibilidad extrema al O_2 , cuyo carácter oxidante puede desactivar irreversiblemente a la nitrogenasa. La fuerte conexión genética entre huésped y anfitrión conlleva la creación de una proteína transportadora de oxígeno llamada *leghemoglobina* que contiene un grupo hemo (un porfirinato de hierro equivalente a la hemoglobina). La bacteria se encarga de sintetizar el grupo hemo, mientras que la leguminosa sintetiza la apoproteína. El grupo hemo se incorpora en el interior de la apoproteína, formándose así el centro activo responsable de enlazar al oxígeno. La *leghemoglobina*, al igual que todas las hemopro-

teínas, es de color rojo y es la responsable del color rosado de los nódulos maduros. La leghemoglobina transporta el oxígeno necesario para el metabolismo de la bacteria al mismo tiempo que evita que llegue hasta la nitrogenasa.

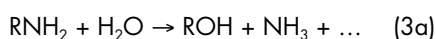
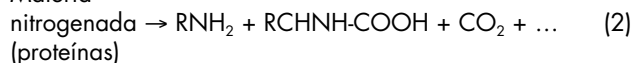
Cuando la planta no requiere más nitrógeno o existe suficiente ion amonio disponible en el suelo, la planta interrumpirá su convenio de simbiosis dejando de enviar fotosintatos a los nódulos y provocando su senescencia y desprendimiento. En otras palabras, dado el enorme consumo energético que implica la fijación, ésta solo se realizará si no existen otras fuentes de nitrógeno que requieran menor coste energético, por ejemplo, la disponibilidad de NH_4^+ en el suelo.

Aparte de la familia de rizobios, existen algunas otras bacterias diazótrofes que viven en simbiosis o incluso en libertad. En general la FBN constituye un mecanismo muy primitivo y altamente adaptativo. Los primeros organismos vivos sobre la superficie del planeta solo disponían de nitrógeno atmosférico para sus funciones metabólicas, por lo que la fijación era una condición imprescindible para la vida en ausencia de oxígeno. Con la aparición del oxígeno, la FBN pasó a ser un mecanismo alternativo para suplir la deficiencia de NH_4^+ en el ambiente. Además, con la aparición del O_2 atmosférico, las bacterias diazótrofes tuvieron que adaptarse y desarrollar mecanismos para proteger a la nitrogenasa del oxígeno. Por ejemplo, las *cianobacterias* desarrollaron células especiales, denominadas *heterocistos*, capaces de albergar y aislar a la nitrogenasa (la maquinaria para fijar nitrógeno), de forma que realizan la fotosíntesis y la fijación de nitrógeno en células separadas, con lo que el oxígeno nunca está en contacto con la nitrogenasa. Algunas cianobacterias que no desarrollaron *heterocistos* resolvieron el problema separando ambos procesos en el tiempo: la fotosíntesis la realizan durante el día, durante las horas de luz, y la fijación de nitrógeno solamente por la noche, cuando no hay producción de oxígeno.

Aminación y amonificación: bacterias nitrificantes

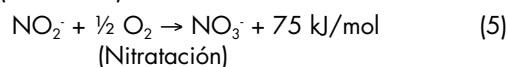
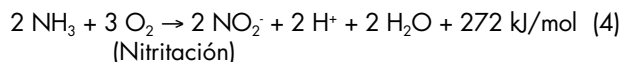
La materia nitrogenada que se deposita en el suelo de forma natural, como en la muerte de seres vivos, no puede ser aprovechada directamente por las plantas superiores, pero sí por una serie de microorganismos heterótrofos, los cuales realizan un proceso denominado *aminación* en el que dicho material lo transforman en compuestos más simples, principalmente aminas y aminoácidos (2). Seguidamente, mediante un proceso de *amonificación* (o mineralización), estos microorganismos metabolizan dichos compuestos y liberan el exceso de nitrógeno en forma de amoníaco o ion amonio (3).

Materia



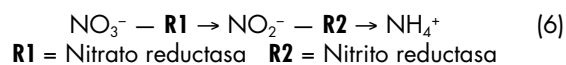
Este ion amonio ya puede ser asimilado por las plantas, aunque gran parte es oxidado a ion nitrato por una serie de

bacterias denominadas nitrificantes. Este proceso biológico, denominado nitrificación, fue descubierto en 1888 por el microbiólogo ruso Serguéi Nikoláievich Vinogradski (1856–1953), quien observó que implicaba a dos procesos distintos, separados y consecutivos, realizados por diferentes bacterias aeróbicas: (a) Proceso de *Nitrificación*, donde el amoníaco es oxidado a ion nitrito por las bacterias nitrificantes (*Nitrosomonas* y *Nitrosococcus*) (4) y (b) Proceso de *Nitratación*, en el que las bacterias nitrificantes del género *Nitrobacter* oxidan al ion nitrito a nitrato (5). En ambas etapas se produce energía que se destina a la síntesis de adenosín trifosfato, ATP.



Como ejemplo, se puede citar el caso bien conocido de la aparición de incrustaciones de nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, en las paredes de los establos de ganado. Éste se genera a partir de la descomposición de la urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, resultante de la orina de los animales, la cual se transforma microbiológicamente, por la bacteria nitrificadora *nitrobacter*, en ácido nítrico que reacciona con la cal de las paredes para formar la sal de calcio. Este nitrato de calcio era conocido y usado, desde hace siglos, para la conservación de la carne y, muy especialmente para la preparación de pólvora. En muchos países existían los “salitreros”, encargados por el gobierno en ir por todas las granjas a recoger el salitre. Además, existían normativas gubernamentales que obligaban a los granjeros a preparar los suelos y establos de forma que se maximizase la formación de salitre.⁶

Aquellas especies vegetales que no son capaces de establecer simbiosis con bacterias diazótrofes, su única fuente de nitrógeno es la que pueden absorber del suelo. Normalmente absorben nitratos, los cuales pueden ser utilizados directamente o acumularse en vacuolas para usos posteriores. Para su uso, el nitrato debe reducirse hasta ion amonio. En un primer paso el nitrato se reduce a nitrito, reacción catalizada por la enzima *nitrato reductasa* (6). En un segundo paso, el nitrito se convierte en amonio mediante la catálisis del enzima *nitrito reductasa* (6).⁷



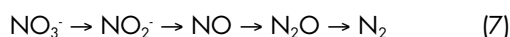
La mayor parte del nitrato de la planta se encuentra almacenado en las vacuolas. Muchos vegetales tales como lechugas, espinacas, acelgas, rúcula, remolacha roja, rábanos, etc., especialmente aquellos de hojas verdes, pueden llegar a contener grandes depósitos de nitratos; incluso superior al 5 % en peso (más de 5000 mg de nitratos por kg de vegetal calculado como anión NO_3^-). La reducción del nitrato a amonio en las plantas y su posterior incorporación a las proteínas requiere energía solar. En ese sentido, los vegetales que crecen a la sombra (o en invernaderos) o durante el invierno o en países poco soleados, contienen una cantidad de nitrato notablemente mayor que los que crecen a pleno sol

o en verano o en países soleados. Por lo general, el uso de invernaderos dobla o triplica la acumulación de nitratos. El contenido de nitratos no solo es afectado por la época de cultivo, sino también por la hora del día en que se cosechan. Así, cosechas efectuadas por la mañana temprano (la planta ha estado toda la noche en ausencia de luz) presentan un mayor contenido de nitratos con respecto a aquellas cosechadas por la tarde. Los cultivos en los países del norte de Europa presentan niveles superiores a los que tienen lugar regiones del sur. Por eso, la regulación sobre el contenido máximo de nitratos en los vegetales por parte de la Organización Mundial de la Salud, OMS, tiene en cuenta todos estos factores.⁸

Retorno a la atmósfera: las bacterias desnitrificantes

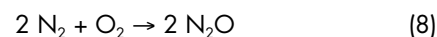
Finalmente, existe otro proceso bacteriano anaeróbico fundamental que cierra el ciclo del nitrógeno mediante la reducción de los iones nitrato a nitrógeno molecular, N₂, devolviéndolo a la atmósfera. De ello se encargan las llamadas bacterias desnitrificantes, tales como *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus* y *Achromobacter*. Puesto que los iones amonio y nitrato son muy solubles en agua, aquellos iones que no son absorbidos por las plantas, son arrastrados al mar y a los acuíferos subterráneos por las lluvias, es por eso que la acción desnitrificadora es fundamental para que el nitrógeno vuelva a la atmósfera, la única manera de que no termine disuelto íntegramente en los mares, dejando sin nutrientes a la vida continental. Sin estas bacterias desnitrificantes la fijación de nitrógeno terminaría por provocar la depleción del N₂ atmosférico. La entrada de nitrógeno fijo al suelo es equilibrada por el flujo de nitrógeno gaseoso a la atmósfera.

La desnitrificación es un proceso metabólico que usa nitrato como receptor de electrones en condiciones anaeróbicas (ausencia de oxígeno), conduciendo en último extremo a N₂. Este proceso de reducción de nitratos hasta nitrógeno molecular tiene lugar en etapas sucesivas, catalizadas por diferentes enzimas, en donde aparecen nitritos, óxido nítrico y óxido nitroso como productos intermedios (7).



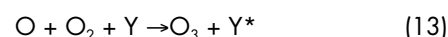
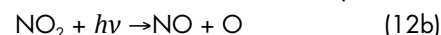
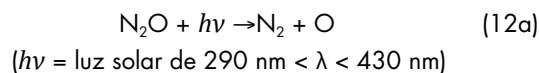
Una pequeña parte de los óxidos nítrico, NO, y nitroso, N₂O, como gases que son escapan a la atmósfera en el momento de su formación, convirtiéndose en contaminantes nocivos del aire. La presencia de estos gases en el aire, no sólo se debe a la acción desnitrificante de las bacterias, sino que también se forman durante las tormentas eléctricas (relámpagos), erupciones volcánicas, altas temperaturas en incendios, motores de combustión (automóviles, centrales eléctricas, ...), entre otros. Una elevada energía térmica o eléctrica puede producir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire (8 y 9). Cuando el NO se expone al aire, rápidamente se forma el dióxido de nitrógeno, NO₂, un gas de color marrón rojizo muy tóxico (10) que puede dañar las vías respiratorias, causar edema pulmonar o asfixia. Con la lluvia, cae al suelo como lluvia ácida (ácido nítrico, HNO₃) y oxidante (11). Además, todos estos óxidos de nitrógeno

potencian el efecto invernadero junto al dióxido de carbono, CO₂, y metano, CH₄, así como participan en la destrucción de la capa de ozono, O₃.

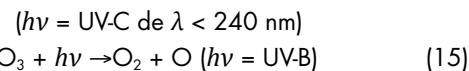


Óxidos de nitrógeno y ozono

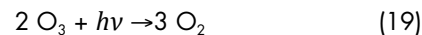
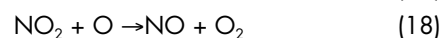
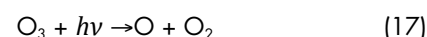
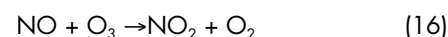
El ozono, una variedad alotrópica del oxígeno constituida por tres átomos de oxígeno, O₃, es una molécula bastante inestable y muy oxidante. Si bien, el ozono juega un papel protector trascendental en la estratosfera (la capa de ozono u ozono estratosférico), en las zonas bajas de la troposfera (ozono troposférico) su fuerte carácter oxidante lo convierte en un nocivo contaminante. Éste se forma de manera natural y en pequeñas cantidades durante las descargas eléctricas producidas en las tormentas. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno pueden generarlo fácilmente, según las reacciones (12) – (13), donde Y es cualquier molécula que pueda absorber la energía irradiada (generalmente Y = N₂ o O₂). Dado el actual incremento de NO₂ en el aire, el ozono se ha convertido en uno de los contaminantes más habituales de las zonas urbanas, con efectos claramente perjudiciales para la salud y la vida vegetal.



En las capas altas, en la estratosfera, el ozono se forma mediante la disociación de las moléculas de dióxido de nitrógeno, NO₂, (14) por la acción de los rayos ultravioleta-c (UV-C) de alta energía ($\lambda < 240 \text{ nm}$) y su recombinación según (13). El papel vital del ozono estratosférico es absorber la radiación ultravioleta-b (UV-B) según (15) evitando que llegue hasta nosotros.



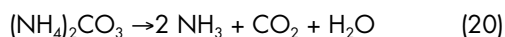
Sin embargo, cuando el NO llega a la estratosfera inicia una destrucción catalítica del ozono a través de las reacciones (16) - (18), siendo la suma total de ellas su descomposición (19).



Actualmente, la concentración de óxidos de nitrógeno en la atmósfera se está incrementado enormemente. Como hemos visto, estos se forman de manera natural en los procesos de desnitrificación bacteriana de los nitratos (18). Sin embargo, el exceso de abonado en suelos agrícolas, así como su formación en los motores de combustión de automóviles u otras maquinarias (reacciones 8 y 9), está contribuyendo a este acelerado crecimiento.

La fijación sintética del nitrógeno: el mineral, los fertilizantes y los explosivos

Para fabricar fertilizantes se requiere amoníaco. El nombre amoníaco deriva del dios egipcio Amón. Al noroeste de Egipto había unas salinas donde se recogían unas piedras que contenían sales amoniacaes, formadas principalmente por carbonato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Los habitantes del antiguo Egipto consideraban que estas piedras eran sagradas puesto que las había creado el dios Amón-Ra. Se consideraban divinas porque devolvían la vida a personas que habían perdido el conocimiento y, por lo tanto, habían perdido el alma. La inhalación de vapores amoniacaes provoca una irritación al entrar en contacto con las mucosas nasales y las membranas pulmonares, y esto a su vez estimula la respiración e incrementa la frecuencia cardíaca devolviéndoles el conocimiento. El amoníaco aparece durante la lenta descomposición del carbonato amónico (20). Los sacerdotes de los templos de Amón-Ra, los cuales eran conocidos como *amoniones*, usaban activamente las sales amoniacaes en numerosos rituales, inhalando sus vapores para alcanzar un estado de éxtasis y establecer contacto con su dios, aunque la inhalación prolongada podía causar la muerte.



Las sales amoniacaes aromatizadas se pusieron muy de moda entre las damas de la época romántica del siglo XIX, ya que los desmayos, mareos o vértigos ocurrían con bastante frecuencia y la inhalación del amoníaco las volvía en sí. Estos inhaladores amoniacaes eran de uso tradicional y común en el boxeo de épocas pasadas para recuperar la conciencia del boxeador cuando éste quedaba inconsciente. Incluso hoy en día es muy común observar a deportistas inhalar un bote de sales amoniacaes con el objetivo de mejorar el rendimiento, la potencia y fuerza muscular, así como para la mentalización y concentración ante un sobreesfuerzo o una competición.

También se conocía, desde la antigüedad, su propiedad de revitalizar a las plantas cuando se usaban como fertilizantes. La búsqueda de las sales amoniacaes para la agricultura fue un tema fundamental durante miles de años. Una de las fuentes más ricas en nitrógeno se produce de forma natural por la concentración de excrementos de aves en islas costeras de Perú (las islas Chincha), lo que se conoce como *guano*, palabra que viene de "wanu" que, en quechua, idioma andino peruano, significa precisamente excremento. Este *guano* lo

habían usado los incas y otros pueblos andinos durante cientos de años para fertilizar sus plantaciones. En 1802, durante su expedición por las Américas, el naturalista y geógrafo alemán Alexander von Humbolt (1769–1859) descubrió el guano y se dio cuenta de su gran poder fertilizante. Humbolt publicó su hallazgo y grandes flotas de barcos empezaron a introducir el guano sudamericano en Europa. Esto conllevó importantes altercados entre España y Perú. En 1865, España se apropió de las islas Chincha lo cual tuvo como respuesta una declaración de guerra por parte de la alianza Bolivia, Chile, Ecuador y Perú.

El mineral

Poco a poco, el guano fue siendo reemplazado por una roca sedimentaria llamada *salitre*, una mezcla de diferentes minerales ricos en nitrato: *Nitratina*: NaNO_3 ; *Niter*: KNO_3 ; *Daraskita*: $\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$; *Humberstonita*: $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_6(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; los cuales se encuentran en abundancia en el desierto de Atacama. Este es un lugar inhóspito, de aridez extrema, el lugar del planeta donde menos llueve (una llovizna cada 40 años) y a una altura de unos 5000 metros sobre el nivel del mar.⁹

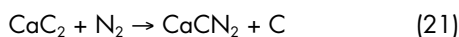
Geográficamente es zona limítrofe entre Bolivia, Chile y Perú lo que generaba continuamente disputas vecinales por el control del nitrato; hasta que, el 14 de febrero de 1879, se desencadenó un conflicto bélico entre Chile y la alianza de Bolivia y Perú: la *Guerra del Salitre* o *Guerra del Pacífico* (1879-1883). Con la ayuda británica, Chile logró el control marítimo y se anexionó las Regiones de Tarapacá y Antofagasta, con los extensos recursos de nitratos existentes en ellas (el llamado "oro blanco") lo cual le llevó a un gran esplendor económico.⁶ El salitre o también denominado nitrato de Chile, además de ser fundamental para la producción de fertilizantes, también lo era para la fabricación de explosivos, por lo que este recurso tenía un gran valor económico, tanto agrícola como militar. Sin embargo, las reservas de salitre no eran ilimitadas. En 1898 el famoso químico inglés sir William Crookes (1832–1919) expuso claramente el problema, vaticinando que si no se encontraba un sustituto al salitre habría millones de muertes por inanición en todo el mundo en un plazo no mayor a 30 años. Crookes animó a la comunidad científica a investigar la posibilidad de fijar el nitrógeno del aire, aseverando que esta fijación se podía hacer y que sería uno de los más grandes descubrimientos.

Todo el mundo era consciente de que existía una fuente gratuita y abundante de nitrógeno en el aire. Científicos de todo el mundo intentaron hacerlo reaccionar sin éxito; la gran estabilidad de la molécula N_2 lo hacía enormemente difícil.

La síntesis

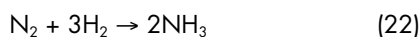
Alemania promovió proyectos de investigación en sus universidades con el objetivo de fijar nitrógeno atmosférico. Los primeros en conseguir un proceso sintético fueron los alemanes Adolph Frank (1834–1916) y Nikodem Caro (1871–1935).

El método Frank-Caro, patentado en 1895, obtenía la cianamida de calcio, CaCN_2 , haciendo reaccionar el nitrógeno del aire con el carburo de calcio, CaC_2 (21). Puesto que esta reacción requería un colosal consumo de energía eléctrica, las fábricas se construían en Noruega que contaba con una importante industria hidroeléctrica y una electricidad relativamente barata para alimentar los potentes hornos eléctricos.



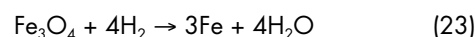
La primera producción de nitrato sintético, con el nombre "Nitrato de Noruega" (nitrato de calcio), se hizo en una fábrica experimental en Notodden (Noruega) en 1905. La tecnología aplicada fue el proceso Birkeland-Eyde (arco eléctrico), del industrial Sam Eyde (1866–1940) y el científico Kristian Birkeland (1867–1917), el cual hace reaccionar al nitrógeno y el oxígeno del aire aplicando grandes cantidades de energía eléctrica en un arco eléctrico que producía chispas de enormes temperaturas (unos 3000 °C). En estas condiciones extremas, el N_2 del aire reaccionaba con el O_2 para producir óxido nítrico, NO (9). A su vez, el NO se dejaba enfriar y se combinaba de nuevo con oxígeno atmosférico para producir dióxido de nitrógeno (10), el cual se disolvía en agua para producir ácido nítrico (11). El gran consumo de energía eléctrica era un problema incluso para Noruega, pero mucho más para el resto del mundo, donde no existía esa ventaja eléctrica.

BASF era la compañía química más grande de Alemania y tenía una planta experimental en Noruega. La compañía le encargó al químico e ingeniero alemán Carl Bosch, pionero y experto en el uso de gases a alta presión, realizar una serie de experimentos para reducir el uso de electricidad. Después de cinco años de fracasos y una enorme inversión financiera, sus experimentos terminaron solo produciendo ínfimas cantidades de amoníaco a un coste elevado. Mientras, en la Universidad Técnica de Karlsruhe, el químico Fritz Haber (1868–1934), en 1903, estaba experimentando con mezclas de hidrógeno, H_2 , y aire a altas temperaturas y presiones con el fin de romper la molécula de nitrógeno y que ésta se uniese al hidrógeno formando amoníaco (22). Para acelerar la velocidad de formación de NH_3 respecto a la de su descomposición, Haber incluyó un catalizador de osmio metálico, un metal raro y muy costoso. Con estos elementos, en marzo de 1909, aseguró su lugar en la historia de la ciencia cuando logró sintetizar casi 1 gramo de amoníaco a partir del nitrógeno atmosférico. En su primer reactor obtenía amoníaco gota a gota, a una velocidad de aproximadamente 125 mL por hora.



Ese mismo año, Haber patentó su método y llevó sus instrumentos hasta la sede central de BASF, en Ludwigshafen, para hacer una demostración. Carl Bosch estaba presente y no podía ocultar su entusiasmo ante las innovaciones introducidas por Haber. Sin embargo, los ejecutivos de la compañía no estaban tan impresionados, ¡solo un gramo de amoníaco! Aunque ningún otro método había podido produ-

cir amoníaco, el uso de costosos elementos como el osmio, así como el poder mantener el control bajo condiciones de alta presión y temperatura, hacían dudar la posibilidad de escalarlo y permitir su producción industrial. No obstante, Bosch logró convencer a los ejecutivos de que el método de Haber, aunque rudimentario, era la única esperanza de fabricar amoníaco en cantidades necesarias para su producción comercial. BASF compró los derechos del método de Haber y puso a Bosch a cargo del proyecto. Su primer objetivo fue buscar un reemplazo para el catalizador; el osmio era muy costoso para usarse a gran escala. Tras cientos de pruebas lograron un catalizador de óxido de hierro mejor y más barato que el osmio. En septiembre de 1913, la primera planta productora de amoníaco, construida en Oppau, comenzó a operar produciendo varias toneladas de amoníaco al día. Este proceso tenía lugar a una temperatura de 350–550 °C y a 140–320 atmósferas de presión utilizando ferrita, Fe_3O_4 , como catalizador. Realmente, el verdadero catalizador era hierro metálico muy poroso, el cual se obtenía *in situ* por reducción de la ferrita con el hidrógeno en el reactor de síntesis (23).



Lamentablemente, la primera planta Haber-Bosch no se destinó a fertilizantes, sino que proporcionó a Alemania los explosivos que necesitó para dos guerras mundiales. El amoníaco que producía se utilizó para hacer ácido nítrico y de ahí explosivos.

En agosto de 1914 estalló la Primera Guerra Mundial y los británicos, que controlaban el salitre de Atacama, bloquearon su importación a Alemania. Ante la imperiosa necesidad de seguir fabricando explosivos, Bosch implementó un proceso capaz de obtener nitrato sintético a partir del amoníaco que su planta producía. En cuestión de meses se construyó una nueva planta y a finales de 1914 ya estaba produciendo toneladas diarias de nitrato amónico. El amoníaco obtenido se convertía en ácido nítrico mediante el método propuesto y patentado en 1902 por el químico alemán Wilhelm Ostwald (1853–1932). En dicho proceso se hacen pasar vapores de amoníaco y aire previamente calentados por una malla de platino a 1000 °C produciéndose la oxidación del amoníaco a NO (24). El NO se convertía en ácido nítrico según las reacciones (10) y (11). Finalmente, el nitrato amónico se obtenía neutralizando el ácido nítrico con amoníaco (25).



Solo con la llegada de la paz, después de la Segunda Guerra Mundial (1945), la producción de dichas plantas se pudo usar para fabricar el nitrato amónico (NH_4NO_3) como fertilizante. Este compuesto ha sido uno de los principales productos de la industria química durante los últimos 70 años.

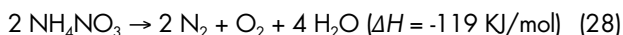
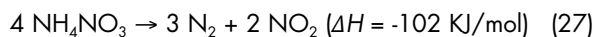
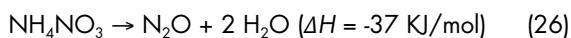
Otra consecuencia de la producción de amoníaco, a partir del abundante y gratuito nitrógeno del aire, fue el colapso

de la economía en aquellos países que dependían de la exportación de salitre de Atacama. Hoy, aquellas poblaciones mineras aparecen como pueblos fantasmas recordándonos la sangre derramada por la frenética explotación de un recurso natural y la lúgubre y funesta historia de la vida en las minas.¹⁰

Tal como predijo Crookes en 1898, el proceso Haber-Bosch puede considerarse como una de las más importantes invenciones de la historia. Además de fertilizantes, la síntesis de amoníaco llevó al desarrollo de muchos otros materiales incluyendo colorantes, textiles, plásticos, fibras sintéticas revolucionarias como el Nylon y explosivos usados en minería.

El óxido nitroso: El gas hilarante o de la risa

Una parte de la producción del nitrato amónico se dedica a la producción del N_2O , *gas hilarante* o *gas de la risa*, mediante su termólisis controlada, $T \approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ (26). Por encima de $230\text{ }^\circ\text{C}$ se descompone en N_2 y NO_2 (27) y a más alta temperatura puede detonar muy violentamente produciendo N_2 y O_2 (28).



El uso principal del N_2O es como analgésico inhalable en medicina y odontología, mezclado con oxígeno. Por su inercia química y naturaleza no tóxica, se usa en el envasado a presión de productos alimenticios y como propelente en aerosoles y productos lácteos en aerosol. En la industria alimentaria se utiliza para preparar los alimentos más espumosos (natas, yogures, etc.).

Este gas fue descubierto en 1775 por el químico inglés Joseph Priestley (1733 -1804) y unos años más tarde, en 1796, Humphrey Davy (1778 - 1829) con sólo 18 años probó el gas y tras inhalar unos 4 litros de monóxido de dinitrógeno, dijo haber sentido un hormigueo muy placentero, en especial, en su pecho y extremidades, descubriendo así su efecto anestésico y disociativo. Davy escribía: "...Los objetos a mi alrededor se volvieron resplandecientes y mi oído más agudo...", "...este gas me subió el pulso, me hizo bailar por el laboratorio como un loco y ha mantenido mi ánimo resplandeciente desde entonces...". Davy lo popularizó entre sus conocidos y dada su capacidad euforizante, alcanzó una enorme popularidad como "gas hilarante" o "gas de la risa" en reuniones de la alta sociedad y, posteriormente, en el ámbito circense. Su uso como anestésico en odontología no se produciría hasta casi 50 años más tarde, cuando el norteamericano odontólogo Horace Wells (1815–1848) lo introdujo para anestesiarse a sus pacientes durante las extracciones dentales. Desde hace algunos años, el óxido nitroso ha empezado a volverse a poner de moda como una droga recreativa, moderadamente popular, en algunos países.

Es un gas que contribuye al efecto invernadero. Las moléculas de óxido nitroso permanecen en la atmósfera durante

un promedio de 114 años antes de ser destruidas por medio de reacciones químicas. El impacto de 1 kilogramo de N_2O sobre el calentamiento de la atmósfera es casi 300 veces el de 1 kilogramo de dióxido de carbono. La combinación de este fuerte potencial de calentamiento y su largo período de permanencia en la atmósfera hacen que el óxido nitroso sea el tercer gas de efecto invernadero más importante después del dióxido de carbono y el metano. Actualmente, representa un 6 % aproximadamente de todas las emisiones de gases de efecto invernadero.

Explosiones del nitrato amónico

El nitrato de amonio fue preparado por primera vez en 1654 por el químico alemán Johann Rudolf Glauber (1604–1670) y lo bautizó con el nombre de "*nitrum flammans*", debido a la facilidad en que podía explotar al calentarse.

Al finalizar la I Guerra Mundial, comenzó la exportación del llamado nitrato de amonio de grado fertilizante (FGAN), que consistía en nitrato de amonio granulado recubierto con aproximadamente 0,75% de cera y acondicionado con aproximadamente 3,5% de arcilla. Curiosamente, este material no se consideraba un explosivo peligroso y, por tanto, no se tomaban precauciones especiales tanto en su manipulación como en su transporte y almacenamiento; incluso los trabajadores fumaban durante la carga del material. Todo ello, a pesar de que se habían producido algunos incendios y explosiones con nitrato de amonio en varias fábricas y almacenes, incluso produciendo varias víctimas.

La primera gran explosión se produjo el 21 de septiembre de 1921 en la ciudad alemana Oppau (Alemania), sede del grupo químico BASF y la primera planta Haber-Bosch que producía explosivos durante la I Guerra Mundial. Las 4.000 toneladas de nitrato que había almacenado desde el final del conflicto estallaron (equivalente a 2 kilotonnes de TNT), matando a 430 trabajadores y habitantes de la localidad. Un total de 600 muertos y más de 2000 heridos. Formó un cráter de 90 m por 125 m de ancho y 19 m de profundidad. El 80% de todos los edificios de Oppau fueron destruidos, dejando a 6.500 personas sin hogar. Unos 25 años más tarde, el 16 de abril de 1947, se produjo una terrible explosión en el puerto de Texas City (EE. UU.) al iniciarse un incendio en el mercante francés SS Grandchamp cargado con 2200 toneladas de nitrato amónico (FGAN) y amarrado al puerto. Cuando el nitrato amónico alcanzó un punto crítico, debido al calor y a la presión, el barco saltó por los aires en una explosión descomunal. El brutal estallido arrasó cerca de un millar de edificios en tierra, entre ellos la planta química de la empresa Monsanto (donde murieron más de 200 personas), incendiando depósitos de combustible y de productos químicos de otras industrias. El estallido se sintió incluso en Louisiana, a 400 kilómetros. Miles de toneladas de metal, convertidas en una letal metralla, cayeron sobre la ciudad. Otro buque anclado a unos cientos de metros del *Grandchamp*, el *SS High Flyer*, cargado a su vez con 800 toneladas de nitrato amónico se incendió e hizo explosión quince horas después, provocando más muertos y nuevos daños. Las cifras

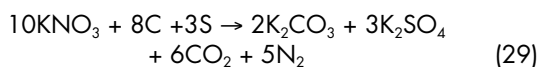
oficiales hablan de 581 muertos y más de 5000 heridos. Cientos de edificios resultaron destruidos, dejando a más de 2000 personas sin hogar.

El llamado desastre de Texas City sigue siendo la catástrofe industrial más mortífera de la historia de Estados Unidos, y también se la considera una de las mayores explosiones no nucleares provocadas por el hombre. Estos desastres pusieron de manifiesto que el nitrato de amonio es mucho más peligroso de lo que se pensaba y se establecieron regulaciones más rígidas para su almacenamiento, carga y transporte. Sin embargo, los accidentes y explosiones del nitrato amónico han seguido produciéndose. Desde el desastre de Texas hasta hoy se han producido más de 20 grandes explosiones, con más 2000 víctimas, en diferentes países, desde el Reino Unido, Francia, Polonia, México y Australia hasta Estados Unidos. Incluso se han incrementado, ya que la mitad de estos accidentes se han producido en el siglo XXI. El desastre más reciente se produjo el 5 de agosto de 2020, en el puerto de Beirut (Líbano). Explotaron 2.750 toneladas de nitrato amónico, resultando 204 muertos, unos 6.500 heridos y más de 300.000 personas se quedaron sin hogar. Se sintió hasta Chipre, a más de 250 kilómetros de distancia.

La pólvora negra, la nitroglicerina y la dinamita: Alfred Nobel

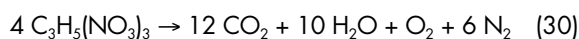
Probablemente la primera composición explosiva conocida fuese la pólvora negra, una mezcla de nitrato potásico (75 %), carbón vegetal (15 %) y azufre (10 %). Aunque se puede usar el nitrato sódico, NaNO_3 , este es higroscópico y hace que condense humedad ambiental sobre la mezcla.

El descubrimiento de este compuesto se atribuye a un alquimista chino, allá por el 220 a. C., pasando de los chinos a los árabes. La pólvora negra no se introdujo en Europa hasta el siglo XIII, cuando un monje inglés llamado Roger Bacon (1214-1294), en 1249, reprodujo la pólvora negra china. En 1320, un monje alemán llamado Berthold Schwartz (principios del XIV-1384) estudió los escritos de Bacon y comenzó a preparar la pólvora negra y a usarla. A finales del siglo XIV muchos países estaban utilizando la pólvora negra como ayuda militar para romper los muros de castillos y ciudades. El primer registro de pólvora negra utilizada en voladuras de ingeniería civil data de mediados del XVI, mientras que su uso en minería comenzaría en el siglo XVII. La combustión de la pólvora se podría describir mediante (29).

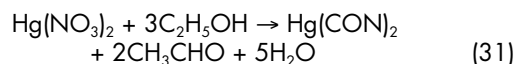


A mediados del siglo XIX las limitaciones de la pólvora negra como explosivo se estaban haciendo evidentes. Las difíciles operaciones de minería y construcción de túneles requerían un explosivo más potente. En 1846 el químico italiano Ascanio Sobrero (1812-1888) descubrió la nitroglicerina (1,2,3-trinitroxipropano) haciendo reaccionar ácido nítrico concentrado con ácido sulfúrico y glicerina.

El resultado fue un compuesto altamente explosivo. Es un líquido a temperatura ambiente, lo cual lo hace altamente sensible a cualquier movimiento o golpe, haciendo muy difícil su manipulación y transporte. Sobrero pronto se dio cuenta de su peligrosidad y suspendió sus investigaciones. Unos años más tarde, en 1859, el inventor sueco, Immanuel Nobel (1801-1872), buscando incrementar la potencia de los explosivos, rescató el trabajo de Sobrero y perfeccionó el proceso de fabricación de nitroglicerina haciéndolo más seguro y viable. En 1863 erigió una pequeña planta de fabricación en Helenborg, cerca de Estocolmo con su hijo, Alfred. Usualmente se transportaba en cajas acolchadas a baja temperatura para disminuir el riesgo de explosión, ya que si sobrepasaba los 41 °C se producía una reacción muy violenta (30).



La familia Nobel sufrió muchos contratiempos en la comercialización de nitroglicerina por los múltiples y graves accidentes. Una de las explosiones destruyó la fábrica de Nobel en 1864, mató al hermano de Alfred, Emil, y dejó parálítico a su padre. Nobel comenzó a autorizar la construcción de plantas de nitroglicerina que generalmente se construían muy cerca del sitio previsto para su uso, ya que su transporte era demasiado peligroso. En 1864, Alfred Bernhard Nobel (1833-1896) introdujo el detonador fulminato de mercurio, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, como iniciador de detonación de la nitroglicerina. Éste se preparaba disolviendo mercurio en ácido nítrico, con lo que se obtenía el nitrato de mercurio, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, y luego añadiendo etanol (31).



Después de otra gran explosión, en 1866, que demolió por completo la fábrica, Alfred dirigió su atención a los problemas de seguridad del almacenamiento y transporte de la nitroglicerina. Para reducir la sensibilidad de ésta, Alfred la mezcló con una arcilla absorbente tal como sílice, polvo de ladrillo, arcilla seca, yeso, carbón, etc.. Esta mezcla se conoció como dinamita y fue patentada en 1867. La dinamita es un explosivo muy potente compuesto por nitroglicerina absorbida en un medio sólido (inicialmente, diatomita, roca formada por caparazones silíceos de diatomeas), que la convierte en un explosivo más manejable. La dinamita sustituyó rápidamente a la nitroglicerina pura. En 1867, introdujo el nitrato amónico en la composición de la dinamita al observar que incrementaba la potencia de la explosión. La gran demanda de dinamita durante las guerras europeas que se sucedieron en los siguientes años, convirtieron a Alfred Nobel en un hombre muy rico.

A lo largo de su vida Alfred Nobel registró hasta 355 patentes. Nunca se casó y tampoco tuvo hijos. Por ese motivo, decidió que parte de su fortuna se usara para crear unos premios que galardonaran a grandes pensadores y científicos en el campo de la física, química, medicina, literatura y paz.

Fábricas en España

Las numerosas explotaciones mineras, su cercanía a Francia y el puerto comercial de Bilbao llevaron en 1872 a Alfred Nobel a instalar su primera fábrica española en Vizcaya. Nobel y un grupo de empresarios franceses y belgas pusieron en marcha la Sociedad Anónima Española de la “Pólvora Dinamítica”, en el monte Santa Marina. La fábrica, más conocida como “La Dinamita”, fue el origen de la Unión Española de Explosivos, UEE. A finales del siglo XIX, la sociedad se trasladó al barrio de Zuazo, en Galdakao. Esta factoría fue la primera que incorporó a las mujeres, llamadas cartucheras, las cuales envolvían la masa explosiva en papel de parafina. Durante la guerra civil española, la fábrica tenía una alarma, llamada “el cuerno”, que avisaba a la población de la aproximación de la aviación franquista.

En 1896 se hizo una fusión empresarial que originó la UEE. “La Dinamita”, alma mater del grupo, comercializaba su producción en la península en el barco de vapor Nemrod y a través de la ría de Gernika. En 1911, la UEE comenzó a fabricar explosivos militares, produciendo pólvora, trilita, tetralita y cargas moldeadas para el Ministerio de Defensa. La clara vocación de encabezar el sector llevó en 1970 a la absorción de la Compañía Española de Minas de Río Tinto. El grupo se convirtió en la mayor empresa química española, que se rebautizó con el nombre de Unión Explosivos Río Tinto (ERT) y, a partir de 2006 se denominó Maxam, un emporio de los explosivos, que ahora, eufemísticamente, se denominan “materiales energéticos”. En la tarde del martes 2 de julio de 1974, una explosión en la fábrica “La Dinamita” de

Galdakao provocó la muerte de 18 trabajadores y numerosos heridos.

Bibliografía

- [1] F. Lloret, *An. Quím.* **2019**, 115(3), 218-226.
- [2] Y. Liu, L. Wu, J. A. Baddeley, C. A. Watson, *Agron. Sustain. Dev.* **2011**, 31, 155-172
- [3] Y. Hu, M.W. Ribbe, *Biochim. Biophys. Acta* **2013**, 1827, 1112-1122
- [4] Y. Hu, M. W. Ribbe, *J Biol Inorg Chem.* **2015**, 20, 435-445
- [5] G. C. Cenzo, M. Zamani, A. Checucci, M. Fondi, J. S. Griffiths, T. M. Finan, Alessio Mengoni, *Can. J. Microbiol.* **2019**, 65, 1-33 (2019)
- [6] D. W. Barnum, *J. Chem. Educ.* **2012**, 80, 1393-1396
- [7] P. J. González, C. Correia, I. Moura, C. D. Brondino, J. J. G. Moura, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 1015-1023
- [8] Reglamento (UE) nº 1258/2011 de la Comisión de 2 de diciembre de 2011. *Diario Oficial de la Unión Europea* L320/15 (3.12.2011).
- [9] La enorme sequedad y altura de Atacama, así como una total ausencia de contaminación lumínica, ha hecho que se convierta en uno de los mejores observatorios astronómicos del mundo, *Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA)*.
- [10] Los trabajos de extracción se realizaban de manera infrahumana, por lo que las precarias condiciones laborales desataron las revueltas de más 11.000 obreros que iniciaron una gran huelga. El gobierno chileno mandó al ejército resultando asesinadas más de 3000 personas que fueron enterradas en una fosa común.



HISTORIA
DE LA
QUÍMICA



M.A. Señaris Rodríguez¹ M.A. Alario y Franco²

¹ Centro Interdisciplinar de Química y Biología (CICA) y Dpto. de Química, Universidade da Coruña, Rúa da Fraga 10, 15071 A Coruña

ORCID: 0000-0002-0117-6855

Ce: m.señaris.rodriguez@udc.es

² Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s/n, 28040 Madrid



ORCID: 0000-0002-6512-7796

Ce: maaf@quim.ucm.es

Recibido: 22/09/2022

Aceptado 08/11/2022

Los cien años de John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química a los 97 años

María Antonia Señaris Rodríguez  y Miguel Ángel Alario y Franco 

Resumen: Este artículo trata de la figura señera y carismática del Profesor John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química en 2019, que este pasado mes de julio cumplió 100 años, permaneciendo aún en activo en la Universidad de Tejas en Austin (Estados Unidos). Allí recibió un gran homenaje que incluyó la celebración de un Simposio y un Workshop para conmemorar tan señalada efemérides.

Palabras clave: Goodenough, Premios Nobel, Estado Sólido, Materiales, Baterías (de [ión] Litio).

Abstract: This article is devoted to the outstanding and charismatic figure of Professor John Bannister Goodenough, Nobel Prize in Chemistry in 2019, who turned 100 this past July and is still active at the University of Texas in Austin (USA). There, he received a great tribute, which included the celebration of a Symposium and a Workshop in his honor on this very special occasion.

Keywords: Goodenough, Nobel Prizes, Solid State, Materials, Li-ion Batteries.

Introducción

El pasado mes de julio, de 2022, tuvimos el placer y el privilegio de ser invitados a un evento muy destacado y extraordinariamente singular:

Un simposio científico, seguido de una reunión de trabajo, organizado por la Universidad de Tejas en Austin, para celebrar el centésimo cumpleaños de uno de sus profesores más ilustres, John Bannister Goodenough, quien participó en la mayoría de las sesiones.

Pero ¿quién es este John B. Goodenough del que hablamos? (Figura 1). Aunque ciertamente menos conocido para el común de los mortales que los personajes que habitualmente pululan por lo que se suele llamar “la actualidad”, por cierto a menudo efímera, el profesor JBG, ocupa un lugar más que destacado en el panorama de los personajes que han cambiado, o al menos han contribuido a *cambiar el mundo*, y ello ¡en sentido literal!

Y, además, lo va a ocupar de manera prolongada por haber alcanzado un lugar señero en la Historia asociado al progreso de las comunicaciones: Tesla, Marconi, Graham Bell...y de las tecnologías informáticas y aun de la automoción...Pero también por su infrecuente calidad de persona centenaria y seguir, a día de hoy, en activo en su Universidad de Tejas, como se relatará más adelante.

De acuerdo con la agencia *statista.com*, tal y como se recoge en Internet, en el momento actual se estima que el número de teléfonos móviles operando en el planeta es del orden de 16 millardos - en román paladino, 16 seguido de 9 ceros una cifra que es más del doble que la de la población mundial,



Figura 1. El Prof. Goodenough en una de sus visitas a España (1996).

estimada en unos 7,8 millardos de personas. Y aunque no todo el mundo tiene un teléfono móvil, y que muchos terrícolas tenemos más de uno, en una primera aproximación, se podría decir que por primera vez en la historia (casi) todos los habitantes del planeta estamos telecomunicados directamente o si se prefiere, personalmente.

También cabe señalar que el número de ordenadores portátiles vendidos en el presente año se estima en 263 millones y el de tabletas en unos 140 millones.

Por otra parte, a finales de 2021 ya había en el mundo unos 17,5 millones de vehículos eléctricos y se espera un crecimiento notable de este sector por los consabidos problemas, asociados al cambio climático, que acarrearán los vehículos de combustión de carburantes fósiles.

La utilización de estos dispositivos de alta tecnología y la electrificación de la automoción no sería posible si no se dispusiese de baterías adecuadas como fuente de energía eléctrica.

Por ello, el premio Nobel de Química de 2019 se concedió a tres investigadores que han contribuido de manera fundamental al desarrollo de las baterías de litio, que constituyen una fuente de energía sencilla, potente, portátil, recargable, económica y duradera que alimenta a multitud de dispositivos y equipos, como los citados anteriormente y un larguísimo etc., que han mejorado de manera más que notable nuestra manera de vivir y han sido el motor de uno de los más destacados cambios experimentados en nuestra civilización a lo largo de su historia, modificando incluso nuestros hábitos. Y aunque, en general sí, no siempre (solo) para bien... Así, en relación con los teléfonos, y por el uso que hacemos de ellos ya se dice *“que nos facilitan la comunicación lejana, pero dificultan la cercana”*, como se puede observar cada día, por ejemplo, en cafeterías, restaurantes, etc. en los que cada vez con más frecuencia, en vez de gente charlando de manera animada entre ellos, lo que se observa es a grupos de individuos aislados que comparten mesa o mantel...separados por sus móviles...

Baterías y Premio Nobel de Química 2019

Volviendo al tema de las baterías, aunque casi todo el mundo cree que son un invento de Alessandro Volta al comenzar el siglo XIX, tras los experimentos de Galvani, existe el antecedente de un artilugio, encontrado en lo que fue Mesopotamia, *con aspecto de batería*, consistente en un cilindro de hierro encerrado en otro hueco de cobre y todo ello insertado, a su vez, en un vaso cerámico.

Pero Volta fue el primero que construyó la primera pila útil, la *“pila de Volta”*, *“apilando”* discos de cobre y cinc separados por otros de fieltro o cartón embebidos en salmuera, lo que daba lugar a una corriente eléctrica. A lo largo del tiempo, la idea de Volta se fue desarrollando y se fueron fabricando numerosos modelos de baterías que alimentaban dispositivos variados como linternas, radios, pilotos y un sinnúmero de otros objetos de la vida diaria.

La brillante idea de utilizar el litio en baterías, dado su bajo peso atómico y su pequeño tamaño, se trata del tercer

elemento de la Tabla Periódica, lo que da lugar a una alta densidad de energía y permite, además, que pueda difundirse con relativa facilidad en la estructura de muchos sólidos, fue de G.N. Lewis, un célebre químico estadounidense, decano de la Facultad de Berkeley, en California, hacia 1915. Sin embargo, las baterías de litio no empezaron a comercializarse hasta los años 70 del pasado siglo XX y su desarrollo tuvo varias etapas importantes.

Limitándonos a la que se refiere el Premio Nobel de Química de 2019, se trata como describe la fundación Nobel, del trabajo realizado por: Michael Stanley Whittingham, John Bannister Goodenough y Akira Yoshino, en ese orden y *“a partes iguales, por el desarrollo de las baterías de ion litio”* y que naturalmente no empezaron de cero sino, obviamente, apoyándose en todos los descubrimientos anteriores. Y aquí cabe recordar la metáfora de Bernard de Chartres (en torno a 1124) que Newton expresó como *“si he podido ver más lejos ha sido subido a hombros de gigantes”*.

Como se recoge en la descripción de las diferentes aportaciones de estos tres grandes científicos en los papeles de la Fundación Nobel, vamos a mencionar brevemente sus respectivas contribuciones:

Stanley Whittingham descubrió y desarrolló un material que podía intercalar litio y a su vez conseguir una muy elevada densidad de energía: el sulfuro de titanio. Este es un material de estructura laminar con un notable espacio entre las capas en el que se pueden llevar a cabo procesos de intercalación de otras especies químicas y, en particular, de litio. De manera que construyó una batería recargable formada por litio metálico como ánodo, un electrolito y disulfuro de titanio como cátodo.

En su utilización, en la descarga, los iones litio circulaban por el electrolito al cátodo y los electrones cerraban el circuito alimentando, por el exterior, algún dispositivo, por ejemplo, una bombilla, un motor, etc. En el proceso de (re-) carga, conectada la pila a una fuente de energía, los iones se desplazaban en sentido inverso, hacia el ánodo y vuelta a empezar, por lo que esta batería se denominaba tipo *mecedora* (*rocking chair* en inglés).

Dos problemas complicaron el desarrollo comercial de esta batería; el primero que, en su vaivén, el litio no se depositaba de manera uniforme en el ánodo y crecía a modo de dendritas, con lo que, a la larga, esas *“espinas”* hacían contacto con el cátodo y se producía un cortocircuito y, eventualmente, una explosión. Por otra parte, el fin de la crisis energética de Oriente Medio en los años ochenta del siglo pasado hizo bajar el precio del petróleo y con ello el interés comercial de las baterías. Una vez más, la larga mano del mercado controlándolo todo...

Por su parte John Goodenough, gran conocedor de la Ciencia del Estado Sólido, se dio cuenta de que la utilización de óxidos en lugar de sulfuros en estas baterías, no solamente aligeraba algo su peso, sino que sobre todo, permitía obtener un voltaje sensiblemente mayor. Frente a los dos voltios de la batería de sulfuro de titanio, la del óxido de litio y cobalto en el cátodo duplicaba el voltaje, que pasaba a ser de cuatro voltios.

En cuanto a Akira Yoshino, el tercer galardonado, se ocupó de sustituir el ánodo de litio por otro de litio intercalado

en carbón, en concreto el denominado coque de petróleo, un material poroso que también puede intercalar y desintercalar el litio con relativa facilidad.

Así fue, a grandes rasgos, cómo se llegó a la tan relevante batería de ion litio.

Ahondando en la figura y personalidad de John B. Goodenough

El presente artículo, trata sin embargo y, sobre todo, de la figura señera, carismática y *centenaria*, del más senior de los tres galardonados, el profesor Goodenough (Figuras 1 y 2) dada su condición de extraordinario científico, y ser humano ejemplar, mucho más allá de la propia batería-mecedora que acabamos de describir y al que con este texto homenajeamos con nuestro mayor afecto.

Debido pues a su dilatadísima trayectoria vital: ¡100 años y aún activo!, a la enorme curiosidad científica y, no menos, a la desbordante personalidad de nuestro homenajeado, figura mundial de la Ciencia del Estado Sólido en la que convergen Física, Química e Ingeniería, prácticamente a partes iguales, así como a la amplitud de los temas y al número de sus discípulos y a los múltiples trabajos publicados no es, desde luego, sencillo describir todo ello en detalle. Sí cabe señalar que es el autor de más de 900 artículos (muchos de ellos con un número de citas elevadísimo), de cinco libros y otros cinco capítulos de libros; que ha sido protagonista de un número incalculable de conferencias en congresos y seminarios por todo el mundo; que ha tenido un número muy grande de discípulos y colaboradores, la mayoría de los cuales ocupan, o han ocupado importantes puestos docentes e investigadores en multitud de países y, curiosamente, muchos ya se han jubilado ¡mucho antes que él!



Figura 2. El Profesor Goodenough con los Profesores José Rivas Rey y María Antonia Señaris Rodríguez (1996).

Además de las baterías de litio, el Profesor Goodenough ha hecho contribuciones pioneras en otros muchos campos experimentales, incluyendo áreas tan diversas como: el desarrollo de las primeras memorias magnéticas basadas en ferritas, obtención de materiales para tecnologías basadas en

energías alternativas (además de baterías de estado sólido, electrodos catalíticos, zeolitas para acondicionamiento del aire utilizando luz solar, catalizadores heterogéneos, etc.), estudios a alta presión sobre perovskitas, superconductores de alta temperatura, materiales magnetorresistivos, etc.

La siguiente Figura 3, cedida por el Profesor Manthiran, recoge de manera simplificada la interdisciplinariedad del trabajo de JBG que ha sido el motor de sus numerosas aportaciones científicas y tecnológicas.

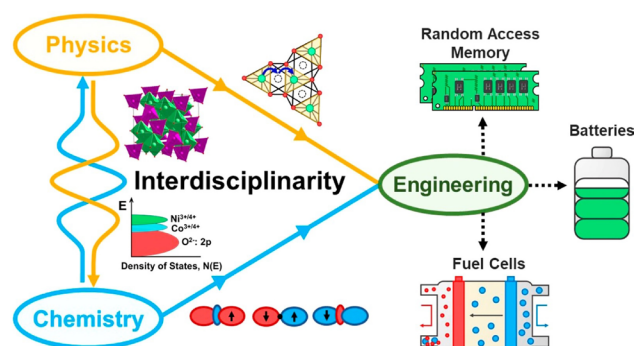


Figura 3: Esquema de cómo la aproximación interdisciplinar en el trabajo de JBG, creando puentes entre la física y la química de los óxidos de los elementos de transición, ha sido el motor de sus numerosas innovaciones tecnológicas (cedido por A.Manthiram: John Goodenough's 100th Birthday Celebration: His Impact on Science and Humanity)

En cualquier caso, conviene destacar que la personalidad y trayectoria vital de JBG, ciudadano norteamericano aunque nacido casualmente en Jena (Alemania) durante un viaje a Europa de sus padres, se aleja bastante de las directrices que la sociedad actual tanto promueve: mediatización desmedida, redes sociales, publicidad apabullante... para llegar a ser personas "de éxito"(?) con la mayor celeridad posible. Él nunca buscó la fama popular o, aún peor, la populista. Como decía Antonio Machado, "nunca persiguió la gloria" pero sí "ha dejado en la memoria de los hombres", si no su cantar, sí una enorme contribución al saber científico, al saber humano.

De niño no tuvo una infancia precisamente feliz. Nunca se sintió querido por sus padres y sus problemas para aprender a leer (probablemente por una dislexia no diagnosticada) le tenían muy acoquejado.

Con mucho esfuerzo consiguió, no obstante, ir aprobando los cursos en la *Groton School* en Massachusetts, donde estuvo siempre interno, y adquirió una buena formación, fundamentalmente en asignaturas clásicas de letras. Entre ellas ¡10 años de latín! conocimientos que –aparte de en otras lides– utilizó muy posteriormente, ya a sus 80 años, para mantener una fluida conversación en ese idioma durante más de dos horas con el Deán de la Catedral de Santiago de Compostela (Figura 4), durante uno de sus viajes a Galicia para impartir cursos y conferencias en las Universidades de A Coruña y Santiago, donde tiene varios discípulos, y de la que fuimos asombrados testigos.

Volviendo al tema de su trayectoria vital: el joven Goodenough estudió posteriormente en la Universidad de Yale graduándose en Matemáticas en 1943.

Al iniciarse la Segunda Guerra Mundial, y siguiendo las indicaciones de uno de sus profesores, se alistó voluntario para actuar como meteorólogo en la Fuerza Aérea de los EEUU, siendo destinado a las Islas Azores, donde estuvo dos años literalmente mirando las nubes para predecir el tiempo. No hace falta recordar que, en esa época, los cálculos se hacían mentalmente y “a mano”: lápiz, papel y regla de cálculo. Él está orgulloso de haber previsto, con éxito, la mejor fecha para un importantísimo viaje aéreo de F.D. Roosevelt a Europa en plena contienda.



Figura 4. El Prof. Goodenough ante la tumba del apóstol Santiago acompañado del Dean de la Catedral de Santiago de Compostela, D. Manuel Varela Duro, con quien estuvo hablando en latín toda la tarde, y la profesora María Antonia Señarís Rodríguez (1996).

De vuelta en su país, las Fuerzas Armadas le concedieron una beca para realizar estudios de Física en la Universidad de Chicago, donde como aún cuenta con mucho humor el primer día, uno de los profesores le dijo: “de verdad que no les entiendo a ustedes, los veteranos de la II Guerra Mundial: ¿No saben que las personas que han conseguido hacer alguna aportación significativa en Física ya lo habían conseguido a la edad que tienen ustedes? ¿y, aun así, pretenden comenzar ahora la carrera?”. Sería divertido ver lo que opinaría ahora dicho profesor si pudiera levantar la cabeza...

Por suerte para todos nosotros JBG no se desanimó y con el reto de empezar en una disciplina nueva para él, continuó sus estudios en Física, donde tuvo profesores tan ilustres como Edward Teller -considerado el arquitecto de la bomba de hidrógeno, aunque los químicos le celebramos más por la distorsión estructural que denominamos efecto Jahn-Teller- y Enrico Fermi, este último Premio Nobel al que, sin embargo, Goodenough describía como “de la vieja escuela”. No obstante, se dice de Fermi que fue “el último físico capaz de moverse con soltura tanto en los asuntos teóricos como en la experimentación...”.

JBG obtuvo el doctorado en Ciencias Físicas en 1952, con una tesis supervisada -esto es, en cierto modo, un decir por el también célebre Clarence Zener, famoso por el conocido diodo que lleva su nombre. Según cuenta Goodenough, cuando Zener le admitió en su grupo de investigación para

hacer su tesis doctoral le dijo: “Ahora tienes dos problemas delante de ti: El primero es encontrar un buen problema que resolver y, el segundo, resolverlo. Cuando tengas los dos resueltos vuelve a verme a mi despacho ¡Buenos días!”

Así, como trabajo su tesis doctoral JBG se centró, prácticamente de manera individual, en tratar de entender cómo y por qué la estructura de aleaciones metálicas hexagonales cambia con la concentración de electrones de conducción.

En este punto cuenta el propio Goodenough en una nota autobiográfica que, justo antes de presentar su tesis en la Universidad de Chicago, asistió en Washington al renombrado *March Meeting* de la American Physical Society con el fin de presentar su trabajo y buscar un empleo. Al terminar su exposición de 10 minutos pidió la palabra un señor bastante mayor y le dijo: “Está bien muchacho, pero la estructura de Brillouin para la fase hexagonal compacta está equivocada” ¡y el señor mayor era el propio Brillouin!

Esto asustó bastante a JBG quien, sin embargo, tras un análisis minucioso de su trabajo, se dio cuenta de que ¡era Brillouin el que estaba equivocado! ¡La estructura de la zona de Brillouin usada por Goodenough era la correcta! Eso le tranquilizó mucho y, finalmente, pasó su tesis normalmente con la máxima calificación.

Durante su estancia en la Universidad de Chicago conoció a Irene Weisman, una estudiante graduada en historia, también muy interesada por la religión, que vivía en la misma residencia universitaria que él (la International House del Campus Hyde Park en Chicago), y que sería el gran amor de su vida (Figura 5). Efectivamente, poco después se casarían celebrando la fiesta en la propia residencia, donde ellos mismos prepararon el pequeño ágape que ofrecieron a los invitados, ya que no tenían presupuesto para más...Dicha austeridad, nos atreveríamos a decir, la ha conservado toda su vida.



Figura 5. El Prof. Goodenough con su mujer, Irene, en una recepción en Santiago de Compostela en 1996, saludando al por entonces rector de la Universidad de A Coruña, José Luis Meilán Gil en presencia de los Prof. J. Rivas Rey y M.A. Señarís Rodríguez.

Tras su doctorado y según indica el propio JBG en su nota autobiográfica de la Fundación Nobel, “se me ofrecieron tres opciones: (1) ser Profesor Asistente en el Departamento de Física de la Universidad de Pensilvania, (2) ser Ingeniero-Investigador en el Laboratorio Lincoln del Instituto Tecnológico

de Massachusetts (MIT) y (3) ser investigador en la Universidad de Harvard". "El puesto en el Instituto Tecnológico de Massachusetts me pareció ser el más adecuado para mí, y me fui a Boston con una cierta seguridad interior". Allí, aparte del trabajo en memorias magnéticas, hizo notables estudios sobre las relaciones estructura-propiedades en los óxidos de los elementos de transición y publicó dos libros muy importantes. El más conocido "*Magnetism and the Chemical Bond*" en el que racionalizó y, con su propio esfuerzo, extendió a un número notable de óxidos metálicos el conocimiento y el comportamiento -con sus muy variadas propiedades magnéticas y eléctricas- de los sólidos no moleculares, base de los componentes de numerosos dispositivos electrónicos y magnéticos de la Ingeniería de Materiales. En dicho libro, publicado en 1963 y que sigue siendo toda una referencia en el campo, establece además de forma bastante intuitiva los mecanismos de interacciones magnéticas de superintercambio (de las que surgen las conocidas como "reglas de super-intercambio de Goodenough-Kanamori"), tan útiles, por ejemplo, para explicar y predecir el comportamiento magnético de las perovskitas oxídicas, entre otros muchos compuestos.

El otro texto muy destacado fue "*Metallic Oxides*" más enfocado a los problemas de los electrones itinerantes, que fue traducido al francés como "*Les oxydes des métaux de transition*" y que rápidamente se convirtió en el texto fundamental del tema. Siguió además realizando estudios sobre la estructura electrónica de materiales complejos, prestando especial atención a la naturaleza del enlace químico y, en una época en la que todavía el cálculo de estructuras de bandas no era una rutina, construyó, cualitativamente, dichas estructuras para los óxidos, semiconductores y metálicos más importantes y analizando también las muy importantes transiciones metal-aislante (*Metal/Insulator Transitions MIT*, en la bibliografía habitual y que coincide con las siglas del Instituto Tecnológico de Massachusetts, en el que las desarrolló) entre un régimen de electrones itinerantes y otro de electrones localizados.

Y en ese interesante y apasionante mundo dirigió durante 24 años, hasta 1976, al muy exitoso grupo de investigación de materiales electrónicos y magnéticos en el laboratorio Lincoln del MIT en Lexington, Massachusetts (USA).

Por entonces, y cuando por razones políticas de reorganización estratégica les iban a cerrar el laboratorio tal como había sido hasta el momento, y en plena época de la gran crisis del petróleo, recibió una oferta de Irán (!) para dirigir un nuevo centro para desarrollar materiales para la energía. Y, mientras se lo pensaba, recibió otra de la Universidad de Oxford, en el Reino Unido, para ser catedrático y director de su Laboratorio de Química Inorgánica. Aceptó finalmente esta última porque, como también cuenta con mucho humor, pensó: "si estos ingleses tienen la suficiente imaginación como para verme idóneo para este puesto, aunque yo sólo haya estudiado un curso de Química, no voy a ser yo quien les diga lo contrario"

Allí estuvo durante diez años, en los que se centró más en la electroquímica y, entre otros materiales y temas, desarrolló el célebre óxido mixto de litio y cobalto ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$),

con estructura laminar que utilizaría como cátodo para su revolucionaria batería de litio de 4 V. Por cierto, batería que pensó patentar, pero la Universidad de Oxford consideró que no valía la pena. Al final, se cedieron los derechos a la institución de estudios nucleares del Reino Unido (UKAERE) en Harwell, que sí consiguió buenas regalías.

Así, el profesor Goodenough no consiguió incrementar su patrimonio con ese descubrimiento tan importante -aunque sí lo logró, en cierta medida, con alguno de los materiales por él descubiertos, posteriormente, en Estados Unidos. Pero sí que disfrutó ampliamente con Irene en Inglaterra, con las tradiciones y rituales, muchas veces tan pintorescos para ellos, de una Universidad europea tan antigua y orgullosa de su pasado como la de Oxford.

Ya en 1986, con 64 años, y viendo cercana la posibilidad de que lo jubilaran en Gran Bretaña, decidió aceptar la oferta de la Universidad de Tejas en Austin (USA) para ocupar la Cátedra de Ingeniería "Virginia H. Cockrell Centennial Chair" del Centro de Ciencia e Ingeniería de Materiales con la condición de que "no lo jubilarían hasta que él así lo decidiese" y esta es la fecha en la que aún está en activo y visitando de cuando en vez su despacho y trabajando con algún estudiante ¡con 100 años!

Allí siguió, pues, desarrollando nuevos materiales para baterías de litio (el óxido de litio y manganeso con estructura espinela tridimensional o el fosfato $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, etc.), estableciendo nuevos conceptos para baterías y pilas de combustible, realizando nuevos estudios sobre materiales electrónicos y magnéticos, superconductores de alta temperatura, materiales magnetoresistivos, y un amplio etcétera.

Siempre bien rodeado de estudiantes de todas las nacionalidades (Figura 6), a los que, desde hace décadas, invariablemente les inculca con su ejemplo y su palabra, la importancia del esfuerzo y el trabajo duro, la honestidad, el concepto de grupo, donde cada uno es reconocido por la valía del trabajo desarrollado... Y a los que les insiste: "lo realmente importante no es ir a un centro por el prestigio del mismo, sino para darle prestigio con nuestra presencia y buen trabajo en él".



Figura 6. El Prof. Goodenough, celebrando con su grupo de la Universidad de Tejas la defensa de la Tesis Doctoral de uno de sus discípulos, en 1994.

Y ahí continua, como decíamos, con muchas ganas de seguir yendo a su despacho, a primera hora de la mañana, para continuar trabajando y haciendo su aportación a un mundo mejor y más sostenible.

El Profesor Goodenough, cuya personalidad también tiene una vertiente humanista y religiosa (en el más amplio sentido de la palabra) que conviene destacar para completar esta semblanza, ha sido beneficiario de numerosas distinciones en el ámbito científico y es miembro de varias Academias de Ciencias, de Ingeniería y de Materiales en todo el mundo.

Así, es miembro de las siguientes instituciones científicas: *National Academy of Engineering*, USA, 1976; *National Academy of Sciences*, USA, 1987; *Materials Research Society of India*, 1990; *Académie de Sciences de France*, 1992; *Royal Society (UK)*, 2010... Y, así mismo, del consejo editorial de numerosas revistas científicas, entre otras: *Journal of Solid-State Chemistry*, *Journal of Applied Electrochemistry*, *International Series of Monographs in Chemistry (OUP)*, *Solid State Ionics*, *Materials Research Bulletin*, *Structure and Bonding*, *Superconductor Science and Technology*...

También, ha sido beneficiario de significativas distinciones: *Premio Japón 2004*, *Premio Enrico Fermi 2009*. *National Medal of Science USA 2013*, *Premio Draper 2014*. *Premio Welch de Química 2017*, *Medalla Copley de la Royal Society 2019*. *Premio Nobel de Química 2019* (compartido con S. Whittingham y A. Yoshino), dando nombre, además ya desde 2009 a un premio de La Royal Society: *el Premio John B. Goodenough*.

En este artículo de admiración y afecto a una de las grandes figuras de la ciencia mundial hay que destacar, además, la "conexión española" del Prof. Goodenough, que es *Miembro Correspondiente Extranjero* de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España, desde 1993.

De hecho, con ocasión de su visita a nuestro país para recibir tal nombramiento, dictó en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid un par de conferencias sobre los electrones en los sólidos y, el decano de entonces, abajo firmante, tras una presentación de algunos de los muchos méritos del orador, concluyó diciendo. "Es interesante mencionar que los químicos consideran al Profesor Goodenough como un magnífico físico y los físicos como un extraordinario químico" a lo que JBG replicó que "lo mejor sería que esa fuera una función simétrica y no antisimétrica". El Premio Nobel de Química confirmó que estaba en lo cierto... aunque igual podría haber obtenido el de Física...

Además, el Profesor Goodenough es *Asesor Científico Extranjero* del Instituto de Ciencia de Materiales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) desde ese mismo año y *Doctor Honoris Causa* por la Universidad de Santiago de Compostela desde 1996 (Figura 7).

Porque, efectivamente, la excepcional figura científica y académica del Profesor John Bannister Goodenough, es muy reconocida y respetada en España desde hace muchos años donde se encuentran algunos de sus discípulos directos (Barcelona, A Coruña, Santiago, Madrid, ...) e incontables



Figura 7. Doctorado Honoris Causa en la Universidad de Santiago de Compostela (2002) con los profesores María Antonia Señarís, Francisco Rivadulla y José Rivas.



Figura 8. Tres generaciones de Químicos del Estado Sólido. J.B. Goodenough (1922), y los científicos españoles M.A. Alario (1942) y M.A. Señarís (1965) en el claustro del Palacio de Fonseca, Santiago de Compostela, en 2002.

alumnos indirectos y seguidores de sus libros, escritos, conferencias y trabajos (Figuras 7 y 8).

Visto todo lo que antecede, casi nos permitiríamos retocar el apellido del ilustre científico y pasarlo de "Goodenough" a "Very, very good indeed!"

Y terminamos con unas imágenes (Figuras 8-12), tomadas durante el Simposio y cena del centenario, tarta de chocolate incluida:



Figura 9. Foto de grupo de los asistentes al John Goodenough 100th Birthday Symposium, con el homenajeado sentado en primera fila en el centro.



Figura 10. María Antonia Señaris saludando al Prof. Goodenough en una pausa del simposio del centenario.



Figura 11. El Prof. Miguel Á. Alario y el Prof. Daniel Kohmskii con las efigies de JBG a los 30 y los 75 años en la celebración del centenario.

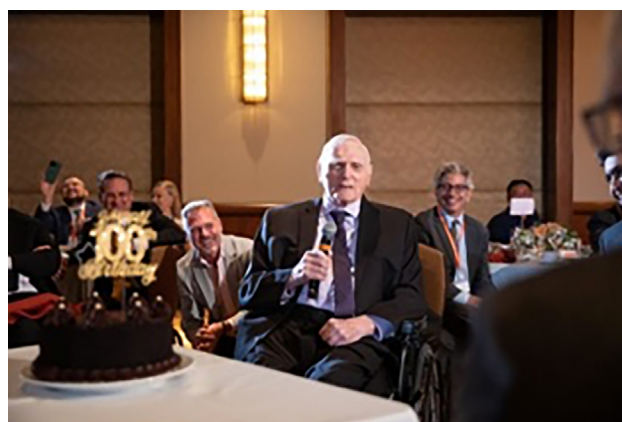


Figura 12. El Prof. Goodenough dirigiéndose a los asistentes a la cena del centenario antes de cortar la tarta de cumpleaños.

¡Feliz Cumpleaños Maestro Insigne! ¡Y que cumplas muchos más!

Publicar en abierto en revistas híbridas de Wiley

La RSEQ es una de las sociedades propietarias del consorcio de revistas Chemistry Europe (CE), un organismo en el que están implicadas la mayoría de las sociedades científicas europeas y la editorial Wiley. La RSEQ está fuertemente comprometida con la implicación de investigadores españoles en la publicación de sus resultados en las revistas del consorcio. En estos momentos de transición al acceso abierto, un tema que genera muchas dudas y que no está exento de polémica, es necesario aclarar algunos aspectos sobre la publicación de artículos científicos en abierto en las que todavía son *revistas híbridas* pertenecientes a CE y, sobre todo, sobre las implicaciones económicas que esto conlleva.

Revistas híbridas de Wiley

Un buen número de las revistas tradicionales de Wiley permiten ahora la publicación de artículos científicos en formato abierto, sin que ello suponga un coste adicional para los autores.

Wiley ha llegado a un acuerdo con la CRUE-CSIC (acuerdo transformativo) que engloba a un buen número de instituciones: la mayoría de las universidades españolas y el CSIC. Las instituciones que se benefician de este acuerdo se pueden consultar en:

<https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/institutional-funder-payments.html#Spain>

Los precios de este acuerdo transformativo CRUE-CSIC se han acordado por tres años.

Los acuerdos transformativos permiten trasladar el dinero que se usaba antiguamente sólo por leer (lo que pagaban las instituciones como suscripción), hacia el uso de esa inversión en leer y publicar. Esa es la base del acuerdo Wiley-CRUE-CSIC.

Este acuerdo transformativo incluye para las instituciones firmantes: Servicio de Lectura del Database Model (casi todo el contenido en revistas Wiley desde 1997, aprox 1400), así como Servicio de Publicación en Revistas híbridas para autores y artículos elegibles, hasta un máximo de artículos por año que, hoy por hoy, supera las previsiones de publicación en revistas Wiley de nuestro país.

Más información en: <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/crue-csic-agreement.html>

Las instituciones que forman parte del acuerdo garantizan a sus autores tanto la lectura del Database Model, como la publicación en el listado de revistas híbridas. Durante estos 3 años de acuerdo (2022 a 2024), cada año hay un máximo

de artículos en todo CRUE-CSIC de los que se van deduciendo las solicitudes que se van aprobando por los responsables de cada institución (administradores del acuerdo).

Por ahora los autores no tienen que preocuparse de este máximo, ya que la negociación realizada por CRUE-CSIC se hizo de modo que el número de artículos/año que se pueden publicar en abierto sea tan grande, que supera las previsiones de publicación de los autores españoles. Es decir, si un autor decide publicar su trabajo en formato abierto en alguna de las revistas híbridas no le supone un coste adicional y no tiene que preocuparse por las restricciones, dado el amplio margen calculado para su institución en el acuerdo.

Cualquier investigador de una de las instituciones que han firmado el acuerdo transformativo puede plantearse la publicación en abierto de su trabajo en cualquiera de las revistas híbridas. El listado de los títulos elegibles del acuerdo para publicar se encuentra en:

<https://authorservices.wiley.com/asset/Wiley-Journal-APCs-Online-Open.xlsx>.

La lista la componen todas las revistas como modelo híbrido en Wiley, es decir, aquellas que no son puramente de acceso abierto, sino que permiten publicación bajo suscripción.

¿Es sencillo el procedimiento para publicar en revistas híbridas de Wiley?

Es muy sencillo. Cada institución tiene un responsable (administrador de la cuenta) que se encarga de gestionar el proceso. Esta persona o personas responsables podrán estar en la Biblioteca, en Servicios al Investigador o en otro departamento relacionado.

Su labor no es evaluar el trabajo. Una vez aceptado el artículo por la revista, simplemente revisan que el solicitante pertenezca a una de las instituciones firmantes, que sea el autor de correspondencia del trabajo y que el trabajo sea un artículo científico o de revisión.

El proceso para solicitar la financiación del acceso abierto a través del acuerdo se puede encontrar en:

<https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/crue-csic-agreement.html>

¿Por qué publicar en abierto?

La publicación en abierto tiene como objetivo final la difusión de la ciencia sin barreras y la posibilidad de disponer de datos científicos de forma inmediata. En definitiva, que

la información científica esté al alcance de todos. La publicación en abierto aumenta notablemente la visibilidad del trabajo científico, lo que debería redundar en un incremento en los indicadores de calidad de los autores.

Es cierto que, en la actualidad, algunas editoriales y sus publicaciones en abierto están generando un intenso debate en el que se cuestionan las prácticas de publicación, los índices de impacto sobreestimados de algunas revistas y la calidad de los trabajos publicados.

Existen sin embargo proyectos editoriales serios que garantizan calidad y transparencia y en uno de ellos participan las sociedades científicas europeas que constituyen el consorcio Chemistry Europe, que tiene a la editorial Wiley como participante y en el que la RSEQ es miembro prominente del Consejo de Gobierno.

Documento preparado por Mar Gómez-Gallego representante de la RSEQ en Chemistry Europe

Lanzamiento de la nueva revista de las sociedades europeas: *ChemistryEurope*

En busca de la Excelencia en la Investigación en Química

(Gold Open Access, Multidisciplinary Chemistry Journal)

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/toc/27514765/0/0>

Editorial de bienvenida de los editores Luisa de Cola, Ken Tanaka y Ive Hermans

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ceur.202200001>

El envío de artículos científicos quedará abierto a partir de enero de 2023.

MAR GÓMEZ-GALLEGO
Representante de la RSEQ en Chemistry Europe



Entrega de Premios y Distinciones 2022 de la RSEQ

El Aula Magna 'Antonio Casares' de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela albergó la entrega de los Premios y Distinciones de la RSEQ correspondientes a la edición anual 2022. Una sesión que pudo seguirse en directo a través del canal de YouTube de la RSEQ (<https://www.youtube.com/c/RealSociedadEspañoladeQuímica/live>).

La RSEQ entregó los premios en las modalidades de Medalla de la RSEQ, Excelencia Investigadora, Reconocimiento a Carreras Investigadoras Distinguidas, y a las Tareas Educativas y Divulgativas de Enseñanza Preuniversitaria. También se hizo un reconocimiento a los socios con cuarenta y cinco años de vinculación a la Sociedad y se entregaron las distinciones a los *Chemistry Europe Fellows Class 2020-2021*. Los premios correspondientes a la categoría Jóvenes Investigadores se entregarán durante el Simposio de Jóvenes Investigadores que se celebrará en el Centro de Investigaciones Científicas "Isla de la Cartuja" en Sevilla del 21 al 24 de noviembre del 2022.

En esta edición, la mesa presidencial estuvo conformada por el Dr. Antonio López Díaz, rector de la Universidad de Santiago de Compostela y presidente de la mesa; el Dr. Antonio M. Echavarren, presidente de la RSEQ; el Dr. José Alberto Díez de Castro, secretario general de universidades de la Xunta de Galicia, y el Dr. Jesús Sanmartín, decano de la Facultad de Químicas de la Universidad de Santiago de Compostela.

El rector de la USC tomó la palabra para agradecer la asistencia y recordó que «es una fecha relevante [...] porque se cumplen] 100 años ininterrumpidos de estudios y enseñanza de Química, aquí en Santiago de Compostela desde que en 1922 se creara la Facultad de Ciencias y su sección

de Química». Por su parte, el presidente de la RSEQ, el Dr. Echavarren apuntó que estos premios «deberían verse también como los premios más importantes de Química de España, son los premios que la comunidad química otorga a sus colegas» y explicó que «el año que viene cumpliremos 120 años de historia». La RSEQ cuenta con más de 5.000 miembros lo que la convierte en la «cuarta sociedad científica de Química de Europa» y cuenta con 27 grupos especializados y 20 secciones territoriales por toda España. A continuación, intervino el Dr. Sanmartín, quien destacó «el incuestionable papel de la Química en el avance del bienestar social [...] en ámbitos como la sanidad o la sostenibilidad». Por último, el Dr. Díez de Castro, agradeció la elección de Santiago para esta entrega de premios que es el «reconocimiento de una labor de muchos años, una labor sorda de mucho trabajo, estudio y laboratorio».

De la presentación de los premiados se encargó la secretaria general de la RSEQ, la Dra. Sonsoles Martín Santamaría que fue nombrando a cada uno de los galardonados.

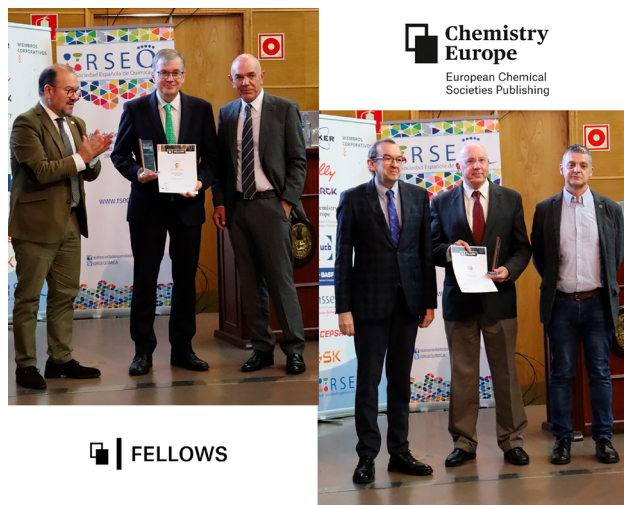
En primer lugar, se llevó a cabo el **Reconocimiento a los socios con 45 años de servicios a la RSEQ**.

- Alfonso Castañeiras Campos
- Vicente Fernández Herrero
- Agustín García Asuero
- Antonio Gil Serrano
- Manuel Rivas Moreno

Seguidamente se dio paso a la entrega de las distinciones a los **Chemistry Europe Fellows Class 2020-2021** al Dr. Fernando P.



Mesa Presidencial. De izquierda a derecha: Dr. José Alberto Díez de Castro (secretario general de Universidades de la Xunta de Galicia), Dr. Antonio López Díaz (rector de la Universidad de Santiago de Compostela), Dr. Antonio M. Echavarren (presidente de la RSEQ) y Dr. Jesús Sanmartín, decano de la Facultad de Químicas de la Universidad de Santiago de Compostela.



Chemistry Europe Fellows Class 2020-2021. Arriba, Fernando P. Cossío, acompañado por Antonio López Díaz y Antonio M. Echavarren y, abajo, Pau Ballester con José Alberto Díez de Castro y Jesús Sanmartín.



Premio a las tareas educativas y divulgativas de enseñanza preuniversitaria a Luis Moreno Martínez, entregado por José Alberto Díez de Castro y Jesús Sanmartín.



Premios reconocimiento a carreras investigadoras distinguidas. Izquierda, Francisco Lloret Pastor y, derecha, José Luis Serrano Ostáriz, acompañados por Antonio López Díaz y Antonio M. Echavarren.

Cossío de la Universidad del País Vasco y al Dr. Pau Ballester del Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ). El Dr. Cossío afirmó que estas distinciones «no son personales, sino que reconocen un trabajo colectivo» y haciendo suya una frase de Claude Bernard citó: «el ejercicio de la Ciencia es un ejercicio del nosotros más que del yo». Por su parte, el Dr. Ballester dijo sentir «una sensación de satisfacción y agradecimiento» por la distinción recibida.

A continuación, se entregó el **Premio a tareas educativas y divulgativas de enseñanza preuniversitaria** al Dr. Luis Moreno Martínez, profesor de enseñanza secundaria de la especialidad de Física y Química en el Colegio Público Vicente Aleixandre (Miraflores de la Sierra, Madrid), quién destacó el papel de los profesores como «democratizadores del conocimiento científico y un poco alquimistas [...] y, en ocasiones, despertamos vocaciones científicas que nutren a la propia química como disciplina».

La ceremonia continuó con los **Premios reconocimiento a carreras investigadoras distinguidas**, que recayeron en el Dr. Francisco

Lloret Pastor de la Universidad de Valencia, quien reflexionó sobre la evolución de la investigación química hasta nuestros días; y en el Dr. José Luis Serrano Ostáriz de la Universidad de Zaragoza quien comentó que «haber dedicado mi vida a la Química en la Universidad es un privilegio, porque permite compartir dos aspectos de forma gratificante, la investigación y la docencia».

Los **Premios a la Excelencia Investigadora** fueron entregados por los patrocinadores, acompañados por un miembro de la mesa presidencial. D. Josep Llovería Cros de Janssen-Cilag entregó el galardón de forma telemática a la Dra. Aitziber López Cortajarena del CIC biomaGUNE que intervino a través de videoconferencia. D. José M. Carracedo de BASF Española hizo lo propio con el Dr. Carlos Martí Gastaldo de ICMol-Universidad de Valencia. En nombre de CEPESA Química, D. Ignacio López Serrano entregó el premio al Dr. Iván Mora Seró de la Universidad Jaime I; mientras que Dña. Teresa de Haro de UCB Biopharma se encargó de conceder el último reconocimiento de esta categoría al Dr. Samuel Sánchez Ordóñez del IBEC.

En esta edición 2022, patrocinada por Bruker Española y entregada por D. Víctor García Pidal y D. Antonio M. Echavarren, la **Medalla de la RSEQ** recayó en el Dr. Francesc Illas Riera de la Universidad de Barcelona, quien agradeció el trabajo que hace la RSEQ «para vertebrar la química española cada día, para tenerla a nivel europeo, completamente coordinada con las otras sociedades europeas y por acercar la química a la sociedad, una sociedad que hoy en día se enfrenta a retos sin precedentes» porque «la única manera de solucionar todos los problemas que tenemos pasa por la química y la investigación».

La sesión finalizó con la conferencia “El laboratorio con vistas ‘moleculares’” impartida por el Dr. Víctor García Pidal, director general de Bruker Española.



Premios a la Excelencia Investigadora. Arriba – izquierda: Samuel Sánchez Ordóñez, premio entregado por Teresa de Haro (UCB Biopharma) y Jesús Sanmartín; derecha: Iván Mora Seró, con Ignacio López Serrano (CEPSA Química) y Antonio M. Echavarren. Abajo – izquierda: Carlos Martí Gastaldo, con José María Carracedo (BASF Española) y José Alberto Díez de Castro; derecha: Aitziber López Cortajarena, con Josep Llovería (Janssen-Cilag).



Medalla de la RSEQ a Francesc Illas Riera, entregada por Antonio M. Echavarran y Víctor García Pidal (Bruker Española).



En la imagen, los premiados, los representantes de las empresas patrocinadoras, el rector de la USC y el presidente y la secretaria general de la RSEQ.

Noticias grupos especializados

La Dra. Teresa Blasco Premio Bruker 2022



Pedro Vázquez (Bruker) entrega el premio a Teresa Blasco Lanzuela

La Dra. Teresa Blasco Lanzuela, investigadora científica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y vicedirectora del Instituto de Tecnología Química (ITQ), centro mixto del CSIC y la Universidad Politécnica de Valencia, ha sido galardonada con el Premio GERMN-Bruker 2022.

Este premio, instituido por el Grupo Especializado de Resonancia Magnética Nuclear, GERMN, de la RSEQ desde el año 2002 está patrocinado por la empresa de instrumentación científica Bruker Española S.A. y se otorga a socios del GERMN con una trayectoria destacada en investigación, aplicación y promoción de la Resonancia Magnética Nuclear.

En esta edición 2022, el galardón reconoce el trabajo de la Dr. Blasco en el campo de la Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido, técnica que ha aplicado en sus investigaciones en el ámbito de la catálisis heterogénea, y en el estudio y caracterización estructural de catalizadores sólidos y de otros materiales de interés como las zeolitas, de amplia aplicación en procesos industriales. Asimismo, la Dra. Blasco ha colaborado activamente en el GERMN, tanto como miembro de su Junta Directiva en ciertos periodos, como en la organización de congresos y eventos orientados a la enseñanza y difusión de la RMN en estado sólido.

¡Enhorabuena Teresa!

JUNTA DIRECTIVA GERMN

11th GERMN BIENNIAL NMR MEETING del Grupo Especializado de Resonancia Magnética Nuclear

El Grupo Especializado de Resonancia Magnética Nuclear (GERMN) de la RSEQ celebró el 11th GERMN BIENNIAL NMR MEETING 2022 de forma presencial en Almería durante los pasados días 13 al 15 de octubre.

El congreso, organizado por los Profs Dr. Fernando López Ortiz y Dr. Ignacio Fernández de las Nieves de la Universidad de Almería, fue inaugurado y clausurado por el vicerrector de investigación e innovación D. Diego Luis Valera Martínez y tuvo lugar de forma presencial en las instalaciones modernas y funcionales del campus de esta Universidad.

La bienal del GERMN ha sido durante 20 años un foro para el intercambio de ideas innovadoras y la discusión de los temas claves en el campo de la espectroscopía de RMN. Esta edición hizo especial énfasis en los recientes avances en biomacromoléculas, RMN de estado sólido, metabolómica, moléculas pequeñas y aspectos metodológicos. Como actividad satélite al congreso se llevó a cabo la jornada "NMR Technicians: management, automation, collaborations, training" destinada a los Servicios Científico-Técnicos dedicados a la RMN.



© 2022 Real Sociedad Española de Química



Fotos de diferentes momentos del 11th GERMN BIENNIAL NMR MEETING 2022

El evento congregó a 101 asistentes nacionales e internacionales y contó con la participación de 25 conferencias, 34 pósteres, 14 presentaciones tipo flash y 15 patrocinadores. Durante el evento, el comité científico reconoció a las 5 mejores comunicaciones orales, presentaciones flash y posters, gracias a las dotaciones económicas de los patrocinadores. Así mismo, se hizo pública la resolución del premio GERMN-Bruker 2022 a la Dra. Teresa Blasco Lanzuela (Universidad

Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química de Valencia).

Como ya es habitual en este congreso, también se celebró la Junta General de Socios en la que, entre otras cosas, se anunció la celebración de la **12th GERMN BIENNIAL NMR MEETING 2024** en la ciudad de Bilbao.

ZULAY PARDO BOTERO, INSTITUTO IMDEA NANOCIENCIA



Asistentes a la 11th GERMN BIENNIAL NMR MEETING 2022

PREMIOS INTERNACIONALES

Oscar Millet, Premio Hispano-Alemán Hermanos Elhuyar – Goldschmidt 2022

La Sociedad Alemana de Química junto con la Real Sociedad Española de Química han concedido el premio Hispano-Alemán *Hermanos Elhuyar – Goldschmidt 2022* a Óscar Millet, Investigador Principal del "Precision Medicine and Metabolism Lab" en el CIC bioGUNE.

Oscar Millet es licenciado en Química (Univ. Ramon Llull, 1994) e ingeniero químico (IQS, 1995). Tras obtener el doctorado en Química Orgánica (Universidad de Barcelona, 1999) se incorporó al grupo de Lewis Kay para una estancia postdoctoral (Universidad de Toronto, 2000-2004). Regresó con un contrato de reincorporación Ramón y Cajal al Parc Científic de Barcelona (2004-2006) y actualmente es jefe de grupo del laboratorio de Medicina de Precisión y Metabolismo de CIC bioGUNE (2006 - actualidad).

Su línea de investigación se centra en el uso de la resonancia magnética nuclear (RMN) para el estudio de proteínas y enzimas biológicamente relevantes, prestando especial atención al delicado equilibrio existente entre la estabilidad y la dinámica de las proteínas. Dicho conocimiento se aplica en el desarrollo de nuevos compuestos con actividad terapéutica en el campo de las enfermedades raras, y se ha traducido en



Oscar Millet

la creación de ATLAS Molecular Pharma una empresa spin-off, de la cual Oscar es CEO. En ATLAS han encontrado una nueva chaperona farmacológica para el tratamiento de la porfiria eritropoyética congénita. Se trata de un fármaco reutilizado que ha obtenido el estatus de Designación de Medicamento Huérfano y se encuentra actualmente en fase clínica.

Además, también está interesado en la metabolómica de biofluidos basada en RMN para el diagnóstico de enfer-

medades raras y prevalentes. Ha sido galardonado con el premio de la Real Sociedad Española de Química a investigadores Jóvenes (2004), el premio del grupo español de RMN (2020) y nominado Académico de la Academia de Ciencias Médicas del País Vasco (2016).

Actualmente es el presidente del grupo especializado de Química Biológica de la RSEQ.  [0000-0001-8748-4105](https://orcid.org/0000-0001-8748-4105)

OTRAS NOTICIAS

Antonio M. Echavarren, Premio Nacional de Investigación Enrique Moles 2022

El reconocimiento más importante de España en el ámbito de la investigación científica, el **Premio Nacional de Investigación "Enrique Moles"** en el área de ciencia y tecnologías químicas en su edición de 2022 ha sido concedido al Prof. Antonio Echavarren, Presidente de la Real Sociedad Española de Química. La calidad y originalidad de sus contribuciones a la química orgánica sintética de gran impacto en el campo de la catálisis ha sido el motivo de este reconocimiento

Antonio M. Echavarren completó su Tesis Doctoral en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) en 1982 bajo la dirección del Prof. Francisco Fariña. Tras una estancia postdoctoral en el Boston College con el Prof. T. Ross Kelly, se incorporó a la UAM como Prof. Titular (1984–1986). Tras un periodo como NATO fellow en la Colorado State University con el Prof. John K. Stille (1986–1988), se trasladó al Instituto de Química Orgánica del CSIC en Madrid donde estuvo hasta 1992, año en el que se reincorporó a la UAM como Catedrático de Química Orgánica. Es también Profesor de Investigación del CSIC desde 2004. En marzo de 2004 se trasladó a Tarragona como Group Leader del Institut Català d'Investigació Química (ICIQ).

Recibió el premio Janssen-Cilag en Química Orgánica (2004) y la Medalla de la Real Sociedad Española de Química (2010), así como la Arthur C. Cope Scholar Award de la American Chemical Society (2015). En 2021 fue elegido miembro de la Academia Europaea. Ha sido, entre otros, Félix Serratosa Lecturer (Barcelona 2005), Liebig Lecturer (German Chemical Society, 2006), Abbot Lecturer (University of Illinois at Urbana-Campaign, 2009), Schulich Visiting Professor Lecturer (Technion, Haifa, 2011), Sir Robert Robinson Distinguished Lecturer (University of Liverpool, 2011), Bristol-Myers Squibb Lecturer (The Scripps Research Institute 2012), presidente de la 49th EUCHEM Bürgenstock conference (2014), Novartis Lecturer (Massachusetts Institute of Technology, 2015), Kurt Alder Lecturer (2017), University of California (Irvine) Organic Synthesis Lecturer (2019) y Gerhard and Lisolette Closs Memorial Lecturer (University of Chicago). Ha sido Vicedecano de la Facultad de Cien-



Antonio M. Echavarren

cias (1996–1998) y Delegado del Rector (1999–2002) en la UAM, Vice-Director de Asuntos Académicos del ICIQ (2009–2020) y es ahora Director Científico del programa Severo Ochoa (2020–2024) del ICIQ y Presidente de la Real Sociedad Española de Química desde 2018. Es autor de más de 300 publicaciones, ha obtenido dos ERC Advanced Grants (2012 y 2018) y ha dirigido 60 Tesis Doctorales, 47 Tesis de Máster y a más de 60 investigadores postdoctorales.

 [0000-0001-6808-3007](https://orcid.org/0000-0001-6808-3007)

Guillermo Mínguez, Premio Nacional de Investigación para Jóvenes María Teresa Toral

Guillermo Mínguez Espallarga ha sido reconocido con el Premio Nacional de Investigación para Jóvenes María Teresa Toral por la originalidad, potencial e impacto de sus aportaciones a la síntesis de compuestos con propiedades físicas y funcionalidades novedosas. Reconocimiento más importante de España en el ámbito de la investigación científica

Guillermo Mínguez Espallargas (1981) es Profesor Titular de la Universidad de Valencia y director del grupo Crystal Engineering Lab (CEL) del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol). Se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Sevilla en 2004 (Premio Extraordinario y Segundo Premio Nacional) y se doctoró en 2007 en la Universidad de Sheffield (Reino Unido), bajo la supervisión del Prof. Lee Brammer.


En 2008 se incorporó al ICMol, donde se formó en magnetismo molecular con el Prof. Eugenio Coronado. Allí empezó una línea nueva de investigación combinando su experiencia previa en ingeniería cristalina y el conocimiento adquirido en magnetismo para desarrollar polímeros de coordinación magnéticos con comportamiento dinámico. Actualmente lidera, como investigador garante, la línea estratégica "Metal-Organic Frameworks" del Programa de Excelencia María de Maeztu concedido al ICMol.

El trabajo del grupo de Guillermo se dirige tanto al desarrollo de materiales moleculares que formen redes porosas,



Guillermo Mínguez Espallargas

como a la síntesis de nuevos materiales bidimensionales análogos al grafeno. Ha obtenido financiación europea ("ERC-Consolidator Grant"), nacional, regional y privada.

Ha recibido, entre otros premios, el "Premio Fundación Princesa de Girona" en Investigación Científica, el "Premio a Jóvenes Investigadores de la Real Sociedad Española de Química", el "Dalton Young Research Award" de la Royal Society of Chemistry, y la Medalla de Oro del "European Young Chemist Award".  [0000-0001-7855-1003](https://orcid.org/0000-0001-7855-1003)

El "Rockefeller" cumple 90 años en la vanguardia de la investigación científica

El llamado edificio "Rockefeller", que actualmente alberga el Instituto de Química-Física Rocasolano, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), ha cumplido noventa años en la vanguardia de la investigación científica.

Tras su inauguración en 1932 gracias a la financiación de 420.000 dólares de la Fundación estadounidense Rockefeller Jr., el edificio comenzó siendo la sede del Instituto Nacional de Física y Química, lo que supuso la materialización de los desvelos de la Junta de Ampliación de Estudios, desde su creación en 1907, por disponer de un Centro de Investigación, que por su contenido en medios humanos y materiales, fuera comparable a los existentes en los países más adelantados, y permitiera a España incorporarse plenamente a la corriente científica internacional en los campos de la Física y de la Química. En el sentido material, el edificio concebido por los arquitectos Luis Lacasa y Manuel Sánchez Arcas, sigue siendo un ejemplo único de diseño arquitectóni-

co, especialmente diseñado para la investigación por su gran funcionalidad y versatilidad. Y lo que es más importante, ya desde sus orígenes, el centro reunió a algunos de los investigadores más relevantes de la historia de la ciencia, entre ellos Blas Cabrera, Enrique Moles, Julio Palacios, Julio Guzmán, Miguel Ángel Catalán o Antonio Madinaveitia, siendo igualmente pionero en la promoción e incorporación de excelentes investigadoras durante aquellos primeros años, entre ellas Felisa Martín Bravo, Piedad de la Cierva, Carmen González, Dorotea Barnes, Jenara V. Arnal, Manuela González, Pilar Madariaga o María Teresa Salazar.

Durante casi un siglo, el edificio "Rockefeller" ha seguido albergando a excelentes investigadores de ambos sexos, sin perder ni un ápice de su carácter multidisciplinar de referencia, lo que a lo largo de los años le ha permitido no solo dar a luz nuevos Institutos de investigación, sino abordar y resolver importantes problemas que sin duda alguna



Instituto Nacional de Física y Química

requieren de múltiples enfoques científicos. Todo ello ha conducido a que la investigación desarrollada entre sus paredes se haya consolidado como uno de los mejores exponentes del progreso de la ciencia en España durante casi un siglo.

Para celebrar este 90 aniversario, el pasado 19 de octubre de 2022 la Dirección del Instituto de Química-Física Rocasolano (IQFR) organizó un acto presidido por la Dra. Eloísa del Pino (Presidenta del CSIC) y una nutrida representación de las restantes autoridades de la institución. La jornada, presentada por el Prof. Juan A. Hermoso (Director del IQFR), contó con cuatro magníficos conferenciantes: Prof. Javier García Martínez (Presidente de la IUPAC), Prof. Miguel A. de la Rosa (Presidente de la FEBS), Prof. Juan Manuel García Ruiz (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra) y la Prof. Maria Escudero Escribano (Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología). Las conferencias fueron precedidas por una entrañable introducción histórica a cargo del Prof. Javier

García Martínez, quién además regaló al IQFR un magnífico poster conteniendo reproducciones de documentos antiguos, una fotografía de la época y una tabla periódica.



Recuerdo del acto conmemorativo del 90 aniversario del "Rockefeller"

Previamente al acto mencionado se inauguró un laboratorio que, con el nombre "Enrique Moles", recrea fielmente un ejemplo de las instalaciones del antiguo "Rockefeller" usando parte del instrumental original de aquella época, como galvanómetros, espectrógrafos, fluxómetros, condensadores, potenciómetros y material de vidrio, conservados gracias a una ambiciosa iniciativa del CSIC para recuperar y preservar instrumentación científica de interés histórico.

ARMANDO ALBERT,
Instituto de Química-Física Rocasolano
(Prof. de Investigación del CSIC)

MARTÍN MARTÍNEZ-RIPOLL,
Instituto de Química-Física Rocasolano
(Prof. de Investigación "Ad Honorem" del CSIC)

Ciencia en Acción 2022: premios en la categoría 'Demostraciones de Química'

La XXIII edición del concurso internacional **Ciencia en Acción** ha tenido lugar en Viladecans (Barcelona) del 7 al 9 de octubre de 2022. Este concurso está dirigido a estudiantes, profesores, investigadores y divulgadores de la comunidad científica, y busca presentar la ciencia de una manera atractiva y motivadora, de modo que los jóvenes y el gran público se interesen por ella.

La Real Sociedad Española de Química (RSEQ) es una de las entidades coorganizadoras de estos galardones que reconocen el trabajo realizado en cualquier disciplina científica, bajo catorce modalidades de premios. En esta edición, la RSEQ estuvo representada por los Prof. Jesús María Arsuaga Ferreras y Vicente Martí Centelles que han formado parte del jurado en la categoría 'Demostraciones de Química' (experimentos *in situ* relacionados con el campo de la química), correspondiente a los Premios RSEQ.



Vicente Martí Centelles y Jesús María Arsuaga Ferreras

El Primer Premio fue otorgado al trabajo *“Abordando los Objetivos de Desarrollo Sostenible desde el Currículo de Química”* del Colegio La Inmaculada de Algeciras (Cádiz). En este trabajo se mostraba la importancia de alcanzar los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) en los próximos años mediante ingeniosos y diversos experimentos, fáciles de reproducir, que permitían explicar y hacer entender la química que hay detrás de cada uno de los ODS.

Las Menciones de Honor fueron concedidas a los trabajos: *“Érase una vez... el pan y sus reacciones químicas”* del Museo Didáctico e Interactivo de Ciencias (MUDIC) de Orihuela (Alicante). Taller didáctico para público en general,

pero especialmente niños y personas de edad avanzada, en el que se explicaban las reacciones que tienen lugar en la formación del pan como paso previo a que los asistentes elaborasen su propio pan a partir de los componentes básicos

“El misterioso caso de la tinta que desaparecía: Investigación en Educación Primaria para resolver problema real” de la Escuela de Pequeñ@s Científic@s ESPICIENCIA de Espinosa de los Monteros (Burgos). Los estudiantes de Primaria mostraban las propiedades de las tintas de bolis y rotuladores borrables y no borrables y los efectos sorprendentes del frío y el calor sobre las tintas borrables.



Premio Nobel de Química 2022: click chemistry y química bioortogonal



Carolyn Bertozzi, Morten Meldal y Barry Sharpless

El premio Nobel de química en 2022 ha sido otorgado a Carolyn Bertozzi, de la Universidad de Stanford, Morten Meldal de la Universidad de Copenhague, y Barry Sharpless, del Scripps Research, de la Jolla, por el desarrollo de la química click y la química bioortogonal. Para Sharpless, se trata de su segundo premio Nobel, y también fue él quien acuñó por primera vez el término de "click chemistry" en un trabajo titulado: ["Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions"](#),¹ trabajo que ha sido citado más de 11 000 veces, convirtiéndose en el más citado del grupo de Sharpless.

En este artículo, Sharpless y colaboradores proponen una nueva forma de crear moléculas, basándose en las propiedades moleculares (función) y no en su apariencia (estructura). De este modo, la química click consiste en un

conjunto de reacciones eficaces, sencillas y selectivas para llevar a cabo conexiones moleculares imitando la forma en que la Naturaleza crea sus moléculas importantes para la vida, los metabolitos primarios, a través de la formación de enlaces carbono-heteroátomo y heteroátomo-heteroátomo. En este trabajo seminal, los autores describieron también las características que debe tener un proceso para alcanzar el status de click chemistry: deben ser reacciones eficientes, modulares, amplias en alcance, que transcurran con altos rendimientos, generando únicamente subproductos inofensivos que puedan eliminarse fácilmente mediante procedimientos no cromatográficos y que sean estereoespecíficas. Cabe destacar que estas características de los procesos click se deben a que termodinámicamente son muy favorables. Además, en el mismo artículo se proponen una serie de reacciones que cumplen los requisitos de la química click: entre ellas se encuentra la reacción de cicloadición entre azidas y alquinos, que se ha convertido, con el tiempo, en la joya de la corona de las reacciones click (Figura 1a).

Si bien esta reacción se conocía ya desde finales del siglo XIX, cuando está activada térmicamente la reacción entre una azida y un alquino es poco regioselectiva, de forma que si se emplea un alquino terminal conduce a la mezcla de dos regioisómeros, dando lugar a mezclas de reacción complejas (Figura 1b). La situación cambió drásticamente cuando Meldal y colaboradores descubrieron que el proceso era catalizado por sales de Cu(I), permitiendo llevar a cabo la reacción en condiciones suaves y, lo que es más importante, conduciendo selectivamente a uno de los dos posibles regioisómeros, el triazol 1,4-disustituido (Figura 1c).²

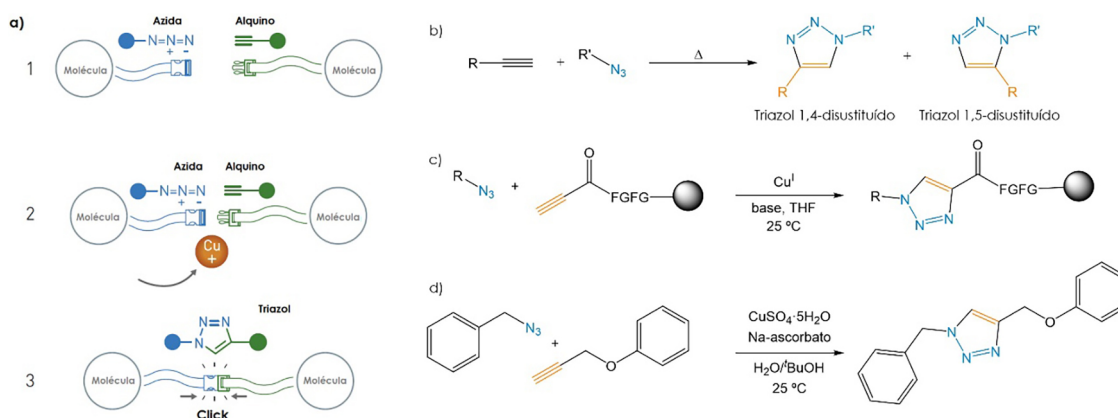


Figura 1. a) Representación del proceso de CuAAC (adaptada de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences); b) Cicloadición entre azidas y alquinos activada térmicamente; Reacciones catalizadas por cobre en: c) M. Meldal *et al.*²; d) K. B. Sharpless *et al.*³

De forma independiente, Sharpless y colaboradores también encontraron este carácter catalítico del Cu(I), pudiendo llevar a cabo la reacción empleando una sal de Cu(II), como sulfato de cobre, en presencia de un agente reductor, como ascorbato sódico (Figura 1d).³ En palabras del propio Sharpless, se trata de un proceso catalítico tan robusto y sencillo, e insensible a los parámetros habituales que afectan a las reacciones químicas, que era difícil de creer. Esta reacción se ha denominado CuAAC, por sus siglas en inglés (Copper Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition) y su uso se ha extendido tanto que se considera en ocasiones un sinónimo del propio concepto de click chemistry.

El éxito de la reacción de CuAAC, llevó rápidamente a querer utilizarla en sistemas biológicos. Sin embargo, el cobre es un metal citotóxico, por lo que es deseable emplear condiciones más amigables con el medio biológico. Bertozzi, revisando los trabajos realizados por Wittig y Krebs en los años 60, encontró que los alquinos cíclicos reaccionaban rápidamente con azidas debido a su naturaleza tensionada. Así, Bertozzi y colaboradores utilizaron la reacción entre ciclooctinos tensionados y azidas como alternativa a la CuAAC en entornos biológicos, ya que la reacción no precisa catalizador y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. Esta reacción, también basada en azidas, se denominó SPAAC (Strain Promoted Azide Alkyne Cycloaddition) (Figura 2a).⁴

Basándose en su trabajo previo sobre las superficies celulares, Bertozzi pudo introducir funciones azida en los glicanos de las paredes de células Jurkat empleando la ruta metabólica *in vivo* del ácido siálico. Posteriormente, estas azidas pudieron ser derivatizadas con los ciclooctinos adecuadamente funcionalizados. Si el ciclooctino incluye un marcador fluorescente, este procedimiento permite visualizar los glicanos de la superficie celular (Figura 2b). Además, este proceso pudo llevarse a cabo directamente en ratones vivos, e incluso, introduciendo diferentes poblaciones de glicanos

a lo largo del tiempo y una estrategia de detección multicolor, fue posible realizar un análisis espacio-temporal de los glicanos durante el desarrollo embrionario de diferentes organismos.⁵

En torno al año 2002, Bertozzi introdujo el término bioortogonal, definiendo las reacciones bioortogonales como aquellas que pueden tener lugar entre grupos funcionales tan selectivos entre sí que se pueden llevar a cabo en entornos biológicos altamente funcionalizados. El concepto de "ortogonal" había sido utilizado previamente por Merrifield y Barany en 1977 en relación a la desprotección específica de diferentes grupos protectores en la síntesis de péptidos.

Tras estas primeras reacciones tipo click y el desarrollo de la química bioortogonal, se han dedicado numerosos esfuerzos para encontrar nuevas reacciones que cumplan los requisitos de las reacciones click, así como su uso en organismos vivos. Entre ellas, cabe destacar la reacción IEDDA (inverse-electron-demand Diels-Alder), que está tomando gran relevancia debido a sus excepcionales propiedades.⁶ Este proceso consiste en la reacción entre un alqueno tensionado y una tetrazina derivatizada, conduciendo a la formación de una dihidropirazina estable con la única formación de nitrógeno como subproducto. Su rápida cinética y compatibilidad con un amplio rango de condiciones han permitido su extrapolación a animales vivos. Así, esta reacción es la base de la estrategia terapéutica desarrollada por la farmacéutica Sahsqi para el tratamiento del cáncer. Básicamente, la estrategia consta de un biopolímero funcionalizado con unidades de tetrazina, que puede ser inyectado directamente en un tumor. Por otro lado, un medicamento (por ej. Doxorubicina) conjugado con un *trans*-cicloocteno es administrado al paciente. Dicho profármaco será capturado por el biopolímero, liberándose el fármaco activo directamente en el tumor, permitiendo de este modo superar las limitaciones sistémicas de la quimioterapia convencional. Este tratamiento

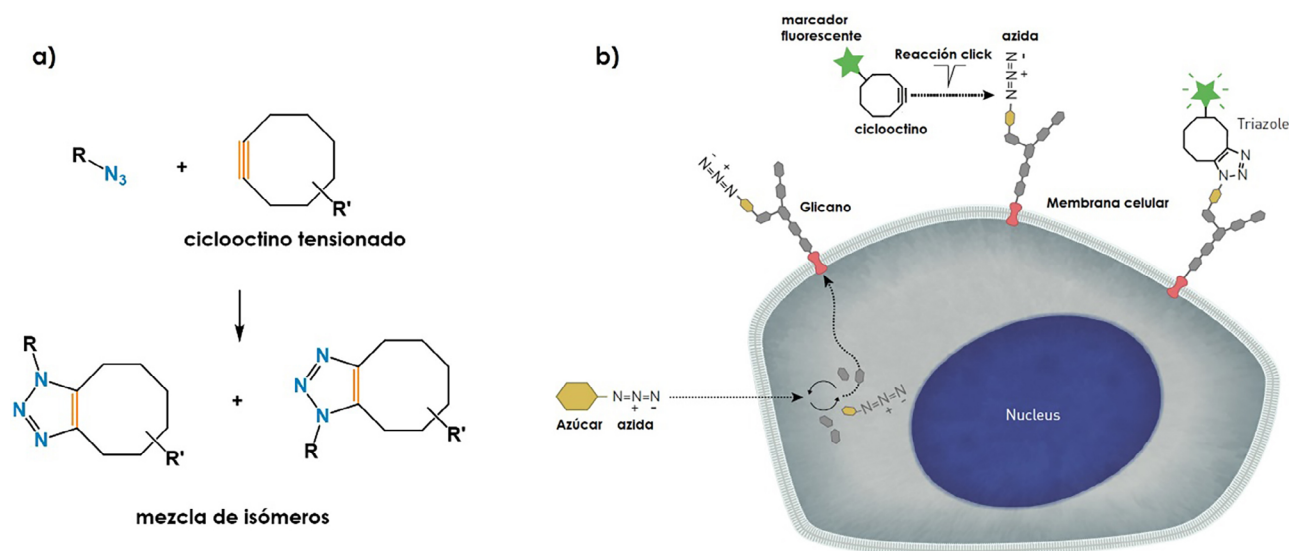


Figura 2. a) Proceso de SPAAC; b) Química bioortogonal para "iluminar" las células (adaptada de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences).

se encuentra actualmente en fase clínica y supone el primer uso de la química click en humanos.

El desarrollo de los dos conceptos premiados con el Nobel ha dado lugar a numerosas aplicaciones en diversas áreas de la química y afines, desde el descubrimiento de nuevos fármacos o terapias, al desarrollo de métodos de diagnóstico y sensado, polímeros o biopolímeros, matrices para regeneración de tejidos o estudio y trazado de complejos procesos biológicos, por nombrar algunos.

Las contribuciones de Carolyn R. Bertozzi, Morten Meldal y K. Barry Sharpless han tenido una enorme influencia en nuestra sociedad, a través del desarrollo de nuevos conceptos que, sin duda, han puesto en nuestras manos las herramientas para mejorar nuestras vidas, teniendo un gran impacto en la humanidad.

Referencias

- [1] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [2] Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [3] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [4] Agard, N. J.; Prescher, J. A.; Bertozzi, C. R. A Strain-Promoted [3 + 2] Azide-Alkyne Cycloaddition for Covalent Modification of Biomolecules in Living Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046-15047.
- [5] Laughlin, S. T.; Baskin, J. M.; Amacher, S. L.; Bertozzi, C. R. In Vivo Imaging of Membrane-Associated Glycans in Developing Zebrafish. *Science* **2008**, *320*, 664-667.
- [6] a) Blackman, M. L.; Royzen, M.; Fox, J. M. Tetrazine Ligation: Fast Bioconjugation Based on Inverse-Electron-Demand Diels-Alder Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13518-13519; b) Neal K. Devaraj, N. K.; Ralph Weissleder, R.; Hilderbrand, S. A. Tetrazine-Based Cycloadditions: Application to Pretargeted Live Cell Imaging. *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 2297-2299.

Beatriz M. Illescas Martínez
Departamento de Química Orgánica
Universidad Complutense de Madrid

Reseñas

AROMATICIDAD Y ANTIAROMATICIDAD: CONCEPTOS Y APLICACIONES

Miquel Solà, Alexander I. Boldyrev, Michal K. Cyrański, Tadeusz M. Krygowski, y Gabriel Merino

Recientemente se ha publicado un libro editado por Wiley y escrito por Miquel Solà (Universidad de Girona), Alexander I. Boldyrev (Universidad de Utah), Michal K. Cyrański (Universidad de Varsovia), Tadeusz M. Krygowski (Universidad de Varsovia) y Gabriel Merino (Cinvestav Unidad Mérida) que analiza diferentes aspectos del concepto de aromaticidad.

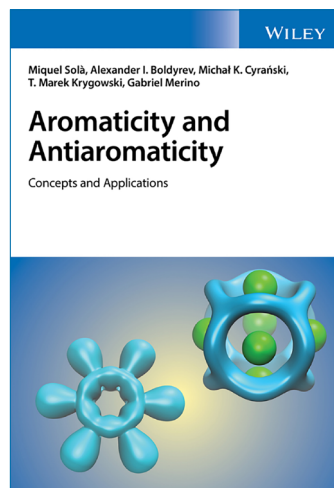
Durante las últimas dos décadas este concepto ha evolucionado y se ha ampliado para incorporar nuevos tipos de aromaticidad, como la aromaticidad *s*, *d* o *f*, la aromaticidad de sistemas metálicos, la aromaticidad múltiple, la aromaticidad conflictiva, la aromaticidad esférica, la aromaticidad de sistemas de capa abierta, la aromaticidad de estados excitados, la aromaticidad Möbius, etc. No solo han aparecido nuevos tipos de aromaticidad sino también nuevas especies aromáticas como agrupaciones aromáticas de átomos metálicos, heteroderivados de metallabencenos, nanografenos, macrociclos expandidos de porfirinas o ftalocianinas, etc.

Esta variedad de aromaticidades diferentes ha obligado a desarrollar métodos para su detección que generalmente se basan en el hecho de que las moléculas aromáticas tienen la mayoría de estas propiedades: i) tienen deslocalización cíclica de electrones, ii) son más estables que sus equivalentes lineales, iii) presentan alta simetría con igualdad de longitudes de enlace, iv) poseen una reactividad química particular, v) muestran diferentes propiedades espectroscópicas, y vi) tienen una respuesta especial en presencia de campos magnéticos.

Aunque el concepto de aromaticidad se conoce desde hace casi dos siglos, no hay forma de medirlo experimentalmente ni una fórmula teórica precisa para calcularlo. Para cuantificarla, se deben examinar varias de las características mencionadas anteriormente, como las propiedades geométricas, electrónicas, magnéticas, termodinámicas y de reactividad. En los últimos años, hemos visto muchos avances en la forma de evaluar la aromaticidad. Por ejemplo, el índice NICS definido en 1996 se ha refinado y ahora tenemos los índices NICS_{zz}, NICS_π o NICS_{zzπ} que conducen a una cuan-

tificación más confiable de la aromaticidad. También se han mejorado los métodos para determinar la energía de estabilización aromática y se han introducido índices electrónicos basados en medidas teóricas de deslocalización electrónica.

El libro, que contiene un prefacio del Prof. Gernot Frenking, analiza a lo largo de sus 324 páginas los diferentes tipos de aromaticidad, las reglas de aromaticidad establecidas y los indicadores de aromaticidad usados de forma más habitual. Es un buen manual para todos aquellos que estén interesados en poner al día sus conocimientos sobre este fenómeno molecular.



Fecha de Publicación: 10/2022
ISBN-10: 1119085896
ISBN-13: 978-1119085898
Páginas: 320
Editorial: Wiley; 1st edition, Chichester
Precio: 140,68 €

RADICALES (MUY) LIBRES



J. de Mendoza

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

Los múltiples colores de un gas incoloro

*Verde que te quiero verde
verde viento verdes ramas
el barco sobre la mar
el caballo en la montaña*

Estos primeros versos del cancionero de García Lorca (1928) o la película *How Green Was My Valley* de John Ford (1941) son muestras de que el color verde siempre ha estado de moda, y más ahora, cómo no, porque lo asimilamos a pureza y sostenibilidad, al color de los prados o a la salvación del planeta, aunque ya he dicho algunas veces que el planeta no necesita ni pide salvarse. De seguir haciendo tonterías, se acelerarán algunos cambios y en el equilibrio resultante probablemente nosotros no formaremos parte. Sin embargo, lo "verde" no siempre se asocia con algo positivo, baste recordar que decimos que alguien está verde cuando muestra poca madurez, por analogía con muchas frutas que cambian su color al madurar, como los plátanos o los tomates, aunque no todas lo hagan. Más allá de esas pequeñas contradicciones y divagaciones, el culto al verde sigue imparable, y a la cabeza están las grandes corporaciones, incluidas obviamente las energéticas y petroleras, con más ímpetu cuanto más culpables se sienten. Si pudieran, además de verdes praderas y paisajes idílicos, en su publicidad tal vez harían emanar de nuestros televisores vapores con olor a hierba recién segada.

Y con las "fuentes" de energía ocurre lo mismo, pasan a ser verdes cuando su generación o consumo no produce gases de efecto invernadero ni aumenta la huella de carbono, lo que sí ocurre con los combustibles fósiles. He entrecomillado la palabra fuentes para distinguirlas de simples "vectores" que transportan una energía generada desde otros orígenes. Es el caso de la electricidad y también del hidrógeno, objeto de esta crónica, ya que todo el que utilizamos actualmente necesita ser fabricado porque, según decíamos siempre, no tenemos hidrógeno libre en nuestro planeta, pues es tan reactivo que nadie jamás creyó que pudiera sobrevivir bajo la corteza terrestre, incluso a cierta profundidad. ¿O sí? Veremos más adelante que el hidrógeno natural existe entre nosotros en cantidades importantes, y es relativamente sencillo de extraer... ¡además de renovable! Antes de hablar de él,

y de otros colores con los que etiquetamos ese gas incoloro, recordemos algo de su química.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, y en su forma molecular (H_2) es considerado como el combustible ideal, pues sólo produce energía y agua tras reaccionar con el oxígeno. Al ser también el elemento más ligero del sistema periódico, contiene más energía por unidad de peso que cualquier otro combustible. La entalpía o calor de reacción de su reacción con oxígeno es de $-285,87$ kJ/mol, pero la reacción inversa, es decir, la descomposición del agua para formar oxígeno e hidrógeno, que es lo que utilizamos para generarlo, requiere lógicamente el suministro de la misma cantidad de energía con el signo cambiado, $+285,87$ kJ/mol. Sin embargo, si tenemos en cuenta que para romper el agua hay que vencer además una considerable energía de activación (aspectos cinéticos y no menores del problema), que requiere electrólisis, catalizadores, etc., el coste energético resulta mucho mayor que el beneficio. Por otra parte, el hidrógeno es un gas muy liviano y volátil, difícil de almacenar y de transportar, porque además de explosivo como el metano, y a diferencia del mismo, es muy reactivo y no puede transportarse por sus mismos gaseoductos pues los acabaría dañando. A pesar de los avances recientes en pilas de combustible, o en adsorción de gases encapsulados en estructuras químicas porosas complejas de diseñar y de preparar, los problemas de almacenamiento, manipulación y transporte del hidrógeno son también esenciales, y siguen lejos de estar resueltos.

Y vamos con los colores, asignados al hidrógeno según su modo de obtención. El hidrógeno negro o marrón procede de la gasificación del carbono, que emplea combustibles no renovables y emite dióxido de carbono (CO_2). Por su parte, se llama hidrógeno gris al resultante del reformado catalítico del carbono con vapor de agua y constituye el método más empleado hoy en día, si bien, como el negro, requiere de combustibles no renovables y emite también importantes cantidades de CO_2 (unos 10 kg por cada kg de H_2 producido). El azul es el que se forma a partir del metano, generando algo menos de dióxido de carbono que los anteriores. La eliminación de ese subproducto indeseable y de otras impurezas de los varios colores de nuestra paleta ya mencionados no sólo incrementa el precio sino que genera una importante huella de carbono. Existen

otros colores que no emiten CO_2 , que incluyen por ejemplo el hidrógeno rosa, que emplea combustible nuclear para realizar la electrólisis del agua, o el turquesa, generado por pirólisis del metano, que produce carbono sólido como subproducto.

Llegamos así al hidrógeno verde, famoso porque no emite dióxido a la atmósfera, ya que emplea para la electrólisis del agua electricidad procedente de fuentes sostenibles, como energías eólica, hidroeléctrica, o solar fotovoltaica. Aunque todos los gobiernos predican su uso predominante en menos de 30 años, y aprueban gigantescos proyectos y gaseoductos con fondos internacionales para conseguirlo, actualmente sólo representa un tímido 2% de la producción total de hidrógeno, por la enorme cantidad de energía necesaria para la electrólisis, muy costosa si pretendemos que proceda de fuentes renovables para mantener al mínimo la huella de carbono. De momento, no es el método más competitivo, pues tiene un coste entre 3-5 \$ por kg, más cerca de 5 que de 3, incluso asumiendo alegremente que la electricidad de fuentes renovables nos saliera por debajo de 70 \$/Mwh. Esas cifras son mucho peores que los 1,80 \$ del mayoritario hidrógeno gris, producido por reformado del metano. Todo dependerá pues de que el precio de la electricidad de fuentes renovables siga bajando en el futuro, como lo ha ido haciendo hasta ahora, pero la transición energética va a ser más cara y más lenta de lo que creemos. Seguimos sacando el 84% de nuestra energía del petróleo, el carbón y el gas natural, y las energías eólica y solar suman sólo un 3,3%. Alguno podría preguntarse entonces por qué para movilidad y transporte de mercancías no utilizamos directamente como vector la electricidad que gastamos en hacer hidrógeno, en vez de buscar un vector gaseoso y tan complicado, ya que la electricidad la podemos llevar instantáneamente donde queramos mediante simples hilos de cobre y su red de distribución está ya disponible, excepto la red de conexiones para recargar las baterías de nuestros vehículos. No soy experto en el tema ni puedo dar cifras, pero creo que el problema radica en la escasa capacidad y lentitud de carga de las actuales baterías, tema en el que también se está trabajando intensamente. Aquí hay que señalar, por supuesto, que el hidrógeno, al igual que el petróleo, no sólo sirve para quemarlo, sino afortunadamente también para hacer química, como amoníaco por reacción con el nitrógeno atmosférico (proceso Haber-Bosch), gasolinas o combustibles equivalentes con productos carbonados clásicos o de origen sostenible o los muchos productos químicos que requieren reacciones de hidrogenación para ser preparados. En esos casos, el hidrógeno no suele almacenarse ni transportarse, sino que se montan las fábricas que lo producen junto a las que lo transforman.

Hablemos por fin del hidrógeno natural, llamado blanco o dorado (aquí todos tienen su color), que no requiere prepararse, pero que se creía que existía tan sólo en cantidades insignificantes en nuestro planeta. Casi siempre aparece acompañado de otros gases minoritarios, algunos muy valiosos como el helio. Sin embargo, en los últimos 15 años se ha demostrado que el hidrógeno natural es muy abundante, y curiosamente no se había detectado en las

muestras rutinarias de pozos de petróleo porque se empleaba el propio hidrógeno como gas portador en los equipos de análisis por cromatografía de gases utilizados. En la última década la situación se ha revertido, y ya hay centenares de publicaciones sobre el tema en revistas de geología y de química, algunos de los cuales me he tomado la molestia de leer e intentar descifrar, incluso hablando con geólogos y especialistas en minería, y aprovechando el tiempo que mi (privilegiada) condición de jubilado me ofrece.

¿Dónde está ese hidrógeno natural, ya listo para su uso? ¿Cómo se forma? ¿Cuánto hay? ¿Por qué muchos expertos afirman que es sostenible? Uff, ya empiezan las preguntas... Tendré sin duda que escribir más columnas sobre el tema, ésta es sólo un aperitivo para abrir el apetito de mis lectores, y ya se va haciendo un poco larga, por lo que diré abreviadamente que se encuentra entre las rocas del subsuelo (ofiolitas, kimberlitas volcánicas o serpentinitas metamórficas, entre otras), emanando libremente por filtraciones, respiraderos o cráteres, y puede obtenerse también a profundidades asequibles para su extracción (menos de 3000 m). Se forma por procesos físico-químicos todavía sin elucidar por completo (se han descrito hasta 30 tipos de interacciones entre las rocas y el agua, a presiones y temperaturas moderadas, catalizadas por iones de hierro, magnesio y otros, que generan hidrógeno). No existe todavía un consenso sobre cuánto hay (pero eso también pasa con el petróleo, tras casi dos siglos de explotación), si bien los últimos datos estiman que es considerable. Se ha encontrado en muchos lugares, y los mapas de localización se amplían día a día. En Europa y otros países parece que el hacer agujeros en el suelo tiene mala fama, y eso frena a las autoridades en la concesión de licencias de prospección, limitando la evaluación de su abundancia, pero en Estados Unidos, Canadá, Brasil, África central, Australia o Rusia es una realidad creciente. Lo más importante es que el proceso de generación parece ser continuo, y algunas emanaciones emiten flujos de intensidad constante durante muchos años, desde que se conocen. Es famosa una chimenea de gas cerca de Antalya (Turquía) que lleva ardiendo más de 2500 años sin menguar y que contiene 7,5-11,3% de H_2 . Se cree que fue la fuente de la primera llama olímpica. Si hay regeneración, la pregunta obligada sería ¿a qué ritmo? Porque si al final consumimos este hidrógeno natural más rápidamente de cómo se genera (desgraciadamente lo hemos hecho así con el petróleo), no tendría mucho sentido prestarle más atención al tema. Parece que su regeneración es más rápida que la del petróleo, que requiere miles de años, por muestra el ejemplo olímpico citado y muchos otros casos. Y acabo con un pronóstico, debido nada menos que a Julio Verne, considerado el padre de la ciencia-ficción, que escribió en 1865 en *La isla misteriosa* estas proféticas palabras: *Sí, amigos míos, creo que el agua se empleará algún día como combustible, y que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados juntos o por separado, proporcionarán una inagotable fuente de calor y de luz, de una intensidad que el carbón no es capaz de producir.* Seguiremos con el tema...

JAVIER DE MENDOZA

OBITUARIO

Benjamín Rodríguez González (1941-2022)

El pasado 16 de noviembre de 2022 falleció en Madrid Benjamín Rodríguez González, a los 81 años de edad. El Dr. Benjamín Rodríguez fue Profesor de Investigación del Instituto de Química Orgánica General del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IQOG-CSIC) y una de las figuras más destacadas en el campo de los Productos Naturales en España. Su pérdida nos ha dejado desolados a todos los que compartimos con él trabajo científico y relaciones personales. Fue un gran investigador y un amigo excelente. Nunca le olvidaremos.

Benjamín Rodríguez nació en León el 16 de mayo de 1941 en el seno de una familia de maestros. Su infancia y juventud se desarrolló a caballo entre la ciudad y el mundo rural, lo que le hizo una persona interesada en los recursos naturales y marcó sus intereses científicos a lo largo de su carrera. Cursó el Bachillerato en León y posteriormente se trasladó a Madrid donde realizó la Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad Complutense de Madrid (UCM) entre 1958 y 1963. Al acabar la licenciatura obtuvo una beca del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) para realizar su tesis en el Departamento de Productos Naturales del Instituto de Química Orgánica General bajo la dirección del Dr. Fernando Martín Panizo. El tema elegido, "Los componentes del *ecballium elaterium*". L. (*cucurbitaceas*)" le especializó en el campo de la Química de Productos Naturales, obteniendo el doctorado en Ciencias Químicas por la UCM en 1967. Realizó estancias posdoctorales en el Instituto de Productos Naturales Orgánicos del CSIC de Tenerife (1968) con el Prof. Antonio G. González y el Dr. José L. Bretón y en el Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif-sur-Yvette, Francia (1969-1970) con el Dr. Pierre Potier. Ingresó en el IQOG en 1968 en el grupo de Productos Naturales, perteneciendo a este Centro hasta su jubilación en 2011. En este mismo año, uno de nosotros (S. Valverde) se incorporó como Colaborador Científico al mismo grupo de investigación de Productos Naturales. Desde entonces hasta mi jubilación fuimos compañeros de trabajo en el apasionante mundo de Productos Naturales, disfrutando de nuestros hallazgos y solventando los escollos que surgían de nuestras investigaciones. Pero fuimos, además, algo mucho más importante, grandes amigos lo que nos hacía disfrutar de nuestro quehacer diario.

El estudio de los Productos Naturales en plantas, era un tema bastante extendido a nivel nacional e internacional. No en vano, una gran cantidad de medicamentos estaban relacionados o tenían su origen en sustancias aisladas de plantas. Como ejemplo se puede indicar que el Prof. Woodward (USA) obtuvo el Premio Nobel en 1965 por sus trabajos en la síntesis de alcaloides indólicos. En Francia en el Instituto de



Benjamín Rodríguez González (1941-2022)

Química Productos Naturales (ICSN-CNRS) en Gif-Sur-Yvette, bajo la dirección del Dr. Potier, se encontró en las hojas del *Taxus baccata* un análogo al taxol, uno de los fármacos más usados en la quimioterapia del cáncer. El taxol se había aislado previamente de la corteza del *Taxus brevifolia*, lo que dificultaba el acceso a cantidades suficientes para cubrir una demanda considerable. La importancia del taxol y sus análogos sigue siendo enorme en el campo oncológico para el tratamiento de tumores sólidos.

El interesante mundo del estudio de los Productos Naturales no se iniciaba en el laboratorio. Previamente era necesario llevar a cabo un trabajo de campo destinado a escoger géneros que ofreciesen las mejores perspectivas tanto por su composición como por su presencia en nuestro país. Tras varios tanteos, nuestro grupo de investigación se centró en el estudio de plantas autóctonas del género *Lamiaceae*, ricas en terpenos. En esta tarea encontramos una inestimable asesoría en el Dr. Borja, de la cátedra de Botánica de la UCM. Una vez recolectada la planta y después de varios pasos de secado, extracción y purificación en los que colaboraban Narciso de la Hoz y Amparo Hernández, los productos puros obtenidos se caracterizaban mediante punto de fusión y poder rotatorio, información que permitía asignar una posible fórmula molecular a dichos compuestos. Las técnicas espectroscópicas disponibles para avanzar en la asignación de la posible estructura se basaban en el infrarrojo y una incipiente técnica de RMN. El IQOG (bajo la dirección del Prof. Lora Tamayo) apoyó las investigaciones de nuestro grupo facilitando la adquisición de un modesto aparato de RMN de 60

MHz de Perkin-Elmer y posteriormente un nuevo instrumento de 100 MHz de mayor versatilidad. Benjamín Rodríguez era un químico vocacional casi predestinado a este tipo de labores. Desde muy pronto recorrió gran parte de nuestro país recolectando las plantas que serían objeto de estudio, a veces por sí mismo o acompañado del Dr. Borja. Era impresionante su capacidad para encontrar las plantas que buscaba. Posteriormente su tenacidad, rigor y habilidad le permitían detectar y aislar los nuevos componentes dentro de mezclas sumamente complejas y en las que prevalecían sustancias ya descritas. Estas mismas cualidades personales le permitían llegar a una asignación correcta para la estructura de esas sustancias, incluyendo su estereoquímica, haciendo un uso muy inteligente de las escasas técnicas de que se disponía en aquel momento.

Como se ha indicado, la carrera de investigación del Dr. Benjamín Rodríguez se desarrolló en el campo de los Productos Naturales, tanto en el aislamiento, determinación estructural, reactividad, transformaciones y síntesis de metabolitos secundarios de plantas superiores, especialmente diterpenoides de la familia Lamiaceae, como sobre su biogénesis e interacciones biológicas. A lo largo de más de 40 años de investigación consiguió asignar las estructuras de cientos de nuevas sustancias químicas. Los resultados de sus trabajos están recogidos en más de trescientas publicaciones científicas aparecidas en revistas de ámbito internacional convirtiéndose en un referente para los que trabajan en este campo científico. Mantuvo numerosas colaboraciones con diversos grupos de investigación nacionales y extranjeros, entre los que merecen destacarse por su continuidad el "Dipartimento di Chimica Organica" de la Universidad de Palermo, Italia (1971-2010, Profesores F. Piozzi, G. Savona y M. Bruno) y la Facultad de Farmacia de la Universidad de Lisboa, Portugal (1993-2011, Profesora M. F. Simões).

Entre 1973 y 2000 dirigió cerca de una veintena de tesis doctorales. Fue profesor de "Química de Productos Naturales" (3er Ciclo) en el Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM (1979-1998, 2003-2006) y de "Cursos de Mestrado" en universidades portuguesas (1984-2004). Además, dio conferencias y dictó cursos de su especialidad en numerosas universidades y centros de investigación europeos y sudamericanos. En el año 2005 fue uno de los quince científicos españoles que figuraban entre los más influyentes del mundo en sus respectivas áreas.

La trayectoria científica del Dr. Benjamín Rodríguez le hizo acreedor de importantes reconocimientos como el Premio Nacional "Leonardo Torres Quevedo 1966" del CSIC,

el "Premio a la Investigación 1970", de la Real Sociedad Española de Química, para investigadores noveles, la Distinción de "Profesor Honorario" del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Nuevo León, México, la "Medalla Real Sociedad", año 1981, concedida por la Real Sociedad Española de Química" o la "Medalla "Phytochemical Society of Europe. PSE Meeting-Lisbon 2000", concedida por su importante contribución al desarrollo de la Química de Productos Naturales en Portugal. Además, fue nombrado Miembro del Jurado para la concesión del Premio Príncipe de Asturias de Investigación Científica y Técnica en 1986.

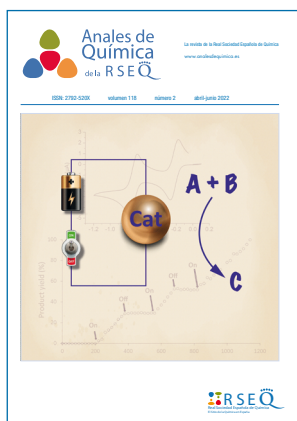
Benjamín Rodríguez estaba casado con Merche Plaza formando un matrimonio muy unido. Fueron, desde su juventud, compañeros en el trabajo y en la vida. Benjamín fue siempre un buen padre y abuelo y su familia constituía una de sus señas de identidad. Su pasión por la naturaleza le acompañó a lo largo de su vida y la compartió con su familia. Siempre tuvo el entusiasmo y necesidad de acercarse a sus hijos Miguel, Jorge, Isabel y Pablo a las ciencias y al contacto con la naturaleza. Pasaba temporadas en la Montaña Central Leonesa, en el pueblo de su padre (Rodiezmo) y también en el pueblo de Villamoñico en el Valle de Valderredible (Cantabria) en la que fue la casa natal de su madre. Pero quizás el lugar que más marcó su vida familiar hasta su partida, fue el pequeño pueblo de Ciruelos de Pinar, en la provincia de Guadalajara, a pocos kilómetros del Alto Tajo y ubicado en la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica. De aquellos tiempos han quedado impregnadas en sus hijos aquellas excursiones y lecciones sobre plantas y árboles, al mismo tiempo que siempre relataba acontecimientos curiosos de la historia de los pueblos o lugares que recorría, siendo ésta otra de sus grandes aficiones. Esta vocación, que salía de su corazón, la mantuvo con sus cinco nietos, (Mateo, Emma, Benjamín, Carlota y Gonzalo) y esta filosofía le llevaba a la alegría de vivir y a ser amable con sus semejantes. Siempre inculcó grandes valores en respeto, constancia, perseverancia y justicia.

A Merche, a sus hijos Miguel, Jorge, Isabel y Pablo y a sus nietos les queremos hacer llegar todo nuestro pesar y nuestro cariño. Los que tuvimos el privilegio de colaborar con Benjamín y disfrutar de su amistad siempre le recordaremos como un investigador de talla universal, así como una persona íntegra y generosa que siempre llevaremos en el corazón y en la memoria.

MARÍA LUISA JIMENO HERRANZ. CSIC
SERAFÍN VALVERDE LÓPEZ. CSIC

Índice de autores

Anales de Química de la RSEQ Volumen 118
ISSN: 2792-520X



ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

- **Aguayo Díaz, Alberto**
Video-Tabla Periódica: una herramienta educativa desarrollada por alumnos y profesores, **2022**, *118* (2), 90-95
- **Ares Sacristán, Ana M^a**
Véase, Fuente-Ballesteros, Adrián
- **Arias, Julián**
Aleando latón en el laboratorio escolar, **2022**, *118* (1) 53-58
- **Arribas, Carmen**
Véase, Fernández Lago, Esther
- **Bernal del Nozal, José**
Véase, Fuente-Ballesteros, Adrián
- **Caamaño, Aureli**
Véase, Corominas, Josep
- **Corominas, Josep**
De la pila Bagdad a una pila con un sacapuntas y una mina de lápiz, pasando por la pila Daniell y la pila de Volta **2022**, *118* (2) 96-102
- **Fernández Lago, Esther**
La baraja de la tabla periódica RSEQ- STM como herramienta educativa, **2022**, *118* (1) 46-52
- **Fuente-Ballesteros, Adrián**
Despertando la vocación científica en los jóvenes a través de actividades de divulgación en química, **2022**, *118* (3) 172-176
- **Gutiérrez, Covadonga**
Véase, Aguayo Díaz, Alberto
- **Herradón, Bernardo**
Véase, Fernández Lago, Esther
- **Moreno Martínez, Luis**
El valor educativo de la historia de la química para las aulas de secundaria, **2022**, *118* (3) 163-171
- **Tomás-Serrano, Antonio**
Validación del uso de medidores de pH de bajo coste en valoraciones ácido/base, **2022**, *118* (3) 177-184
- **Pastor-Belda, Marta**
Véase, Tomás-Serrano, Antonio
- **Pinto, Gabriel**
El Año Internacional de las Ciencias Básicas para el Desarrollo Sostenible: Una oportunidad para la enseñanza y la divulgación, **2022**, *118* (2) 86-89
- **Prada Pérez de Azpeitia, Fernando I. de**
La cámara termográfica: una seductora herramienta didáctica, **2022**, *118* (2) 192-198

- **Quílez, Juan**
Aproximación histórica al principio de le Châtelier: aceptación, cuestionamiento, problemas de enseñanza y dificultades de aprendizaje. Implicaciones didácticas, **2022**, *118 (3)* 185-191
El movimiento STEM en el currículum: origen, fundamentación y análisis crítico, **2022**, *118 (3)* 199-205
 - **Valcárcel Hernanz, Carmen**
Véase, Fernández Lago, Esther
- ### HISTORIA DE LA QUÍMICA
-
- **Alario y Franco, Miguel Ángel**
Véase, Señarís Rodríguez, M.^ª Antonia
 - **Martín Sánchez, Manuela**
Véase, Pinto Cañón, Gabriel
 - **Pinto Cañón, Gabriel**
Centenarios de la Primera Conferencia Solvay de Química y del fallecimiento de Ernest Solvay, **2022**, *118 (2)* 103-109
 - **Santoro, Jorge**
100 años del experimento Stern-Gerlach, **2022**, *118 (2)* 118-124
 - **Señarís Rodríguez, M.^ª Antonia**
Los cien años de John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química a los 97 años, **2022**, *118 (4)* 258-264
 - **Vázquez Rodríguez, Gabriela A.**
Crónicas del Antropoceno: el siglo del tetraetilo de plomo, **2022**, *118 (2)* 110-117
- ### INVESTIGACIÓN QUÍMICA
-
- **Abramov, Alex**
Véase, Bonardd, Sebastián
 - **Alemán, Jose.**
Véase, Humberías-Martín, Jorge
 - **Alonso-Prados, José Luis**
Véase, Villaverde, Juan José
 - **Bonardd, Sebastián**
Fotociclación intramolecular de *orto*-hidroxicinamatos: desde síntesis de cumarinas hasta polímeros fotodegradables, **2022**, *118 (1)* 25-32
 - **Carreño, M.^ª Carmen**
Sulfóxidos enantiopuros y quinonas: de la síntesis de productos naturales a los interruptores moleculares, **2022**, *118 (1)* 7-15
 - **Carretero, Juan Carlos**
Véase, Rodríguez, Nuria
 - **Castillo-Velilla Isabel, del**
Estructuras químicas sin cristales: La función de distribución de pares, **2022**, *118 (3)* 157-162
 - **Demonti, Luca**
Compuestos organometálicos en estado de oxidación inusualmente elevado. Utilización en la trifluorometilación oxidativa de derivados arilboro, **2022**, *118 (1)* 16-24
 - **Díaz Díaz, David**
Véase, Bonardd, Sebastián
 - **Fernández-Salas Jose A.**
Véase, Humberías-Martín, Jorge
 - **Gómez Arrayás, Ramón**
Véase, Rodríguez, Nuria
 - **Gonell, Sergio**
Véase, Poyatos, Macarena
 - **Humberías-Martín, Jorge**
Procesos Organocatalíticos de Desimetrización Enantioselectiva, **2022**, *118 (4)* 241-247
 - **Ibáñez, Susana**
Véase, Poyatos, Macarena
 - **Illas, Francesc**
Véase, Morales-García, Ángel
 - **Lloret Pastor, Francesc**
Fijación biológica del nitrógeno y síntesis del nitrato: usos y aplicaciones, **2022**, *118 (4)* 248-257
 - **Marrero-Tellado, José Juan**
Véase, Bonardd, Sebastián
 - **Mijangos, Carmen**
Contribución a la evolución de la Ciencia y Tecnología de Polímeros. De la macrofabricación a la nanofabricación, **2022**, *118 (1)* 33-40
 - **Montoro, Carmen**
Véase, Castillo-Velilla Isabel, del
 - **Morales-García, Ángel**
Química Computacional en el estudio de materiales: más allá de los números, **2022**, *118 (4)*
 - **Nebra, Noel**
Véase, Demonti, Luca
 - **Peris, Eduardo**
Véase, Poyatos, Macarena

- **Poyatos, Macarena**
Catalizadores con ligandos conmutables-rédox: una buena herramienta para elucidar mecanismos de reacción, **2022**, *118* (2) 75-85
- **Platero-Prats, Ana E.**
Véase, Castillo-Velilla Isabel, del
- **Rodríguez, Nuria**
Funcionalización C–H catalizada por paladio de aminoácidos y derivados dirigida por el grupo 2-piridilsulfonilo, **2022**, *118* (2) 152-156
- **Sandín-España, Pilar**
Véase, Villaverde, Juan José
- **Sevilla-Morán, Beatriz**
Véase, Villaverde, Juan José
- **Villaverde, Juan José**
Aportación de la química computacional a la evaluación de riesgo de los plaguicidas bajo el Reglamento (CE) N° 1107/2009: Aloxidim como caso de estudio, **2022**, *118* (1) 41-45

- **Viñes, Francesc**
Véase, Morales-García, Ángel

OPINIÓN

- **Fuente Ballesteros, Adrián**
Perspectivas de un doctorado en Química: un conglomerado de desafíos, **2022**, *118* (4) 224-
- **Pérez, Pedro J.**
Congresos y reuniones científicas: una vieja costumbre con nuevos hábitos, **2022**, *118* (4) 225-

RADICALES (MUY) LIBRES

- **de Mendoza, Javier**
Carga docente y carga discente, **2022**, *118* (1) 62-63
Las varas de medir, **2022**, *118* (2) 144-145
De entropías y entalpías, **2022**, *118* (3) 216-217
Los múltiples colores de un gas incoloro, **2022**, *118* (4) 280-281

Normas de publicación

Directrices para autores/as

Instrucciones generales

La revista **Anales de Química** de la RSEQ admite la publicación de artículos en español. Los artículos se incluyen en las siguientes categorías:

- **Artículos de revisión.** Dirigidos a una audiencia multidisciplinar y no especializada. La extensión máxima será de 6 páginas impresas, incluyendo figuras y referencias.
- **Ensayos.** Con una extensión máxima de cuatro páginas impresas. Un ensayo es una reflexión u opinión razonada sobre un tema de interés para la comunidad científica y educativa. El Comité Editorial revisará el manuscrito y decidirá sobre la oportunidad de su publicación.
- **Artículos de Opinión.** Tendrán una extensión máxima de cuatro páginas. Serán revisados por el Editor General y dos Editores Asociados, y el Comité Editorial será el encargado de aprobar su publicación.
- **Reseñas de libros.** Deberán solicitarse al Editor General. La solicitud deberá ir acompañada de un ejemplar del libro que quedará en poder de la persona que haga la reseña.
- **Cartas al editor y al presidente de la RSEQ.** Deben tener una extensión máxima de media página. Estas cartas se publicarán sin editarse y no serán sometidas a revisión, excepto si se refieren a personas o instituciones de forma ofensiva.
- **Noticias** de interés, tanto de la RSEQ en general como de los grupos y las secciones en particular.
- **Obituarios.** La publicación de un obituario deberá solicitarse a la Oficina Editorial siendo discrecional del Comité Editorial.

Los manuscritos se enviarán en un solo archivo que contenga las figuras, tablas, esquemas y gráficos integrados en el texto. El formato recomendado es pdf., aunque también se aceptan archivos en formato tipo docx.

En el proceso de envío telemático de los manuscritos es necesario adjuntar una carta al editor (en formato docx o pdf.) en la que se incluya la información de contacto del autor correspondiente y el tipo de contribución a Anales de Química de la RSEQ (Investigación Química, Enseñanza de la Química, Historia de la Química). Durante el proceso de

envío los autores podrán sugerir los nombres de cuatro evaluadores competentes en la materia. Es responsabilidad del autor correspondiente el informar al resto de los autores del estado de recepción, revisión o publicación del manuscrito.

Tras el proceso de revisión, se requerirá a los autores, en su caso, que remitan la versión definitiva del texto, tablas y leyendas de esquemas y figuras en formato docx para la confección final del artículo. Las figuras, tablas, esquemas, gráficos y fotografía/s del/de los autor/es deberán remitirse en el formato original, cada una como un archivo independiente y todo ello en una carpeta tipo zip. El empleo del servicio telemático agiliza considerablemente el proceso de publicación en Anales de Química de la RSEQ y, por ende, es la forma de envío de artículos por excelencia. No obstante, si por algún motivo no se pudiera utilizar, los manuscritos también pueden enviarse vía correo electrónico a Patricia Yáñez-Sedeño (pyanezs@rseq.org). Se recomienda a los autores que envíen propuestas atractivas para la portada de la revista (con una calidad mínima de 600 dpi y formato original o EPS).

El autor principal de un artículo publicado en Anales de Química de la RSEQ recibirá una copia de la edición impresa del número de la revista donde aparece su artículo y la versión electrónica final del mismo en formato pdf.

Preparación del manuscrito

Los manuscritos deben redactarse utilizando la letra Arial 9 puntos y 1.5 de espaciado. Se recomienda prepararlos empleando la Plantilla Manuscritos Anales (95.95 kB); al mismo tiempo puede utilizarse el artículo Artículo Modelo (755.71 kB) como plantilla. Deben respetar las siguientes secciones: título, filiación de los autores, fotografía de los autores, resumen (español e inglés), palabras clave (español e inglés), introducción, exposición del trabajo, conclusiones, agradecimientos y bibliografía.

Primera página. En esta página debe aparecer el título del manuscrito, los nombres de los autores, sus fotografías, filiación, dirección postal completa, y dirección de correo electrónico del autor principal o de contacto, que se puede identificar mediante un asterisco. También se incluirán en esta primera página cinco palabras clave y un resumen

de un máximo de 100 palabras, tanto en español como en inglés. El/los autor/es podrá/n incluir, si así lo desearse/n, resúmenes en cualquiera de las lenguas oficiales de España y de los países iberoamericanos.

Texto. Deberá incluir referencias relevantes al tema que se presenta y su exposición se hará de modo que resulte atractivo y divulgativo. En la mayoría de los artículos se sugiere a los autores comenzar con una visión global del tema tratado para finalizar considerando los aspectos más particulares y las conclusiones de la investigación presentada.

Tablas. Deben numerarse consecutivamente y situarse a continuación del texto donde se mencionan. En la parte superior de cada tabla, debe aparecer un título que describa su contenido, sin necesidad de recurrir al texto. Si se necesita especificar algún detalle se puede indicar como nota al pie de página.

Figuras. Todas las figuras o esquemas deben mencionarse en el texto en orden consecutivo y numerarse en concordancia. Deben situarse detrás del párrafo de texto en el que se mencionan. Al pie de cada figura debe presentarse una leyenda que indique el número de figura correspondiente y una pequeña descripción, preferiblemente menor de cuatro líneas. Las figuras se deben preparar para un formato de una columna (8,5 cm de anchura), o para un formato de dos columnas, con un ancho máximo de 17,5 cm.

Parámetros físicos o ecuaciones, nomenclatura, etc. Para aspectos más específicos relacionados con la presentación de parámetros físicos o ecuaciones, nomenclatura, análisis de estructuras cristalinas, o cálculos teóricos, se recomienda seguir las normas generales de publicación de la revista *Chemistry—A European Journal* (https://onlinelibrary.wiley.com/page/journal/15213765/homepage/2111_guideline.html).

Bibliografía. En el texto, los números deben aparecer como superíndices (por ejemplo, Wittig¹) y, si procede, después de las marcas de puntuación (por ejemplo, Dorel.²). Los nombres de las revistas deben abreviarse de acuerdo con el Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI) [en caso de duda, consúltese: www.cas.org/expertise/cascontent/capplus/corejournals.html] y seguir el estilo general de las revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de

Química. Las referencias en y a la revista *Anales de Química de la RSEQ* se escriben como se muestra en los siguientes ejemplos:

Artículos de revistas

- a) B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 2405–2412; b) S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 4460–4464. R. Dorel, *An. Quím.* 2020, 116, 223–232.

Libros

D. Tullius en *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, 1996, pp. 317–343.

Citas a páginas web: url de la página web seguido de visitada el día/mes/año. En lo posible deben evitarse citas de Wikipedia, optándose siempre por las citas originales.

Aviso de derechos de autor/a

© Real Sociedad Española de Química. Los originales publicados en las ediciones impresa y electrónica de la Revista *Anales de Química de la RSEQ* son propiedad de la RSEQ, siendo necesario citar su procedencia en cualquier reproducción parcial o total.

Los textos originales no pueden ser utilizados, distribuirse, comercializarse, reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento informático, electrónico o mecánico con ánimo de lucro, directo o indirecto. Si se transforman o se crea nuevo contenido a partir de ellos, la nueva contribución se deberá difundir bajo la misma licencia que el artículo original. Podrán ser usados y citados para fines educativos y científicos, pero en todos los casos se debe referenciar la autoría y la fuente editorial, remitiendo al correspondiente enlace URL en la web de *Anales de Química de la RSEQ*. Debe indicarse: “Publicado inicialmente en *Anales de Química de la RSEQ* en [volumen y número, año], disponible en URL.

Los autores, al enviar un artículo a la revista aceptan licencia de uso y distribución utilizada por la revista (“Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional”), así como las políticas del editor sobre copyright y autoarchivo, y de acceso abierto.

Se rechazarán todos los artículos que incumplan estas normas



CYRENE™

A bio-based alternative to petroleum-based DMF and NMP solvents

A SAFER SOLVENT

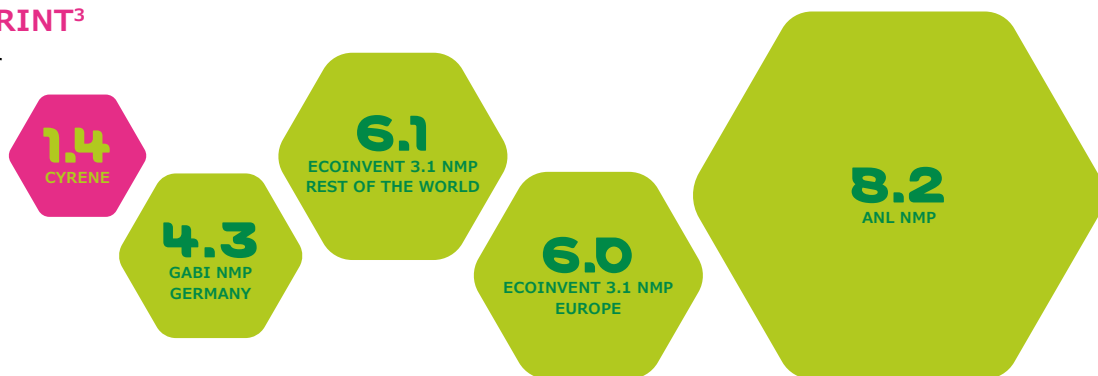
NMP and DMF are on the European ECHA list of substances of very high concern because of their mutagenic toxicity.¹

- In 2020, the ECHA implemented strict restrictions on the use of NMP within the EU²
- Cyrene™ does not contain the amide group associated with mutagenic toxicity and is therefore not subjected to the same regulatory restrictions as NMP and DMF¹



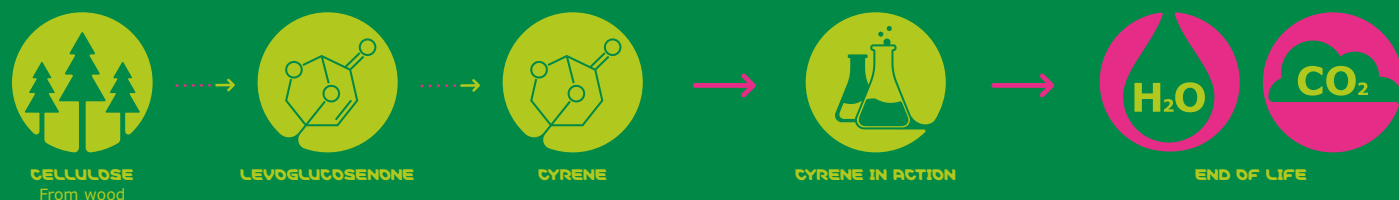
A SMALLER FOOTPRINT³

When compared to other solvents, Cyrene™ has a drastically smaller cradle-to-gate global warming potential (kg CO₂e/kg Solvent).



IPCC 2013 Impact Assessment Method

A SUSTAINABLE OPTION



Solvents constitute more than half the waste of a typical pharmaceutical process.⁴

Cyrene™ does not contain chlorine, sulfur, or nitrogen heteroatoms, which can present pollution issues or create corrosive by-products if incinerated.¹⁻⁵

The production of Cyrene™ is energy neutral and sustainable. It is produced in only two steps from waste cellulose and releases only carbon dioxide and water at end of life.¹⁻⁶