# QUÍMICA INORGÁNICA: DESARROLLO HISTÓRICO Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

*per*

*ERNESTO CARMONA*

*Pilar González*

La Societat Catalana de Química, com ja sabeu, està duent a terme un cicle de conferències sobre l'estat actual de les diferents àrees de la química. Precisament, per la naturalesa de ciència experimental que té la química, és adient que, periòdicament, fem una revisió de quins han estat els esdeveniments més importants i, en realitat, podem enfocar millor, quines són les perspectives de futur. Ara bé, dur a terme aquesta anàlisi, aquesta reflexió, no és una tasca fàcil. Ser un bon professional en un camp concret és una condició necessària però no suficient per poder dur a terme aquesta reflexió.

Cal que hi hagi una maduresa professional important, una capacitat d'anàlisi i de síntesi molt notable, i aquestes condicions, juntament amb un sisè sentit per poder destriar el que realment és bo del que ho sembla, no les té qualsevol persona. Per això la Societat Catalana de Química ha demanat al professor Ernesto Carmona, catedràtic de la Universidad de Sevilla i, actualment, director de l'Institut d'Investigacions Químiques, que ens faci aquesta reflexió per a tots els químics, jo diria, pel nostre profit en l'enfocament d'aquest futur de la química, específicament de la química inorgànica.

El professor Ernesto Carmona, a més a més de la condició de catedràtic i de director que acabo d'esmentar, és un dels propulsors més dinàmics, més actius, de la química organometàl·lica en aquest país i també és un dels químics de més projecció internacional. Li vull agrair, en nom de la Societat Catalana de Química, la seva amabilitat per acceptar la nostra invitació, per acceptar aquesta responsabilitat, per ajudar-nos a fer aquesta reflexió i pel temps que això comporta i que, en aquest cas, ve sumat a la necessitat d'un desplaçament de força quilòmetres. Gràcies també a tots vosaltres per la vostra assistència.

Muchas gracias Ernesto, me parece que puedes haber entendido, en parte, lo que he dicho y vuelvo a agradecértelo. Te dejo delante de esta responsabilidad y agradezco, nuevamente, en nombre de la Sociedad Catalana de Química, tu amabilidad en aceptar esta invitación. O sigui que, anem a veure el desenvolupament històric més recent i les perspectives de futur de la química inorgànica.

*Ernesto Carmona*

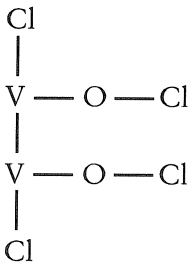
Buenas tardes a todos. Estoy realmente encantado de tener la oportunidad de volver a Barcelona. Me gustaría comenzar agradeciendo a la doctora Pilar González no sólo sus amables y generosas palabras de presentación, sino también la invitación que me ha hecho, que me permite estar aquí esta tarde con ustedes. Quisiera ofrecerles una visión que, necesariamente tiene que ser personal y, en consecuencia, cargada de una cierta dosis de subjetividad, de la química inorgánica actual y de su desarrollo a lo largo de este siglo.

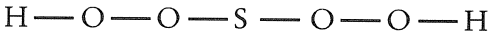
La consolidación de la química como una de las ciencias de la naturaleza se produjo, esencialmente, a comienzos del siglo pasado. Durante la primera mitad de ese siglo, hasta 1850 ó 1860, la química orgánica alcanzó un grado de desarrollo tan importante, que dio lugar a la separación de la química como ciencia única en química orgánica y química inorgánica. Ésta última, como su propio nombre indica, se ocupaba del estudio de los sistemas inanimados y, durante mucho tiempo, su evolución estuvo ligada al descubrimiento de nuevos elementos, al estudio de sus propiedades y a la clasificación de estos nuevos elementos en la tabla periódica.

Se olvida, sin embargo, con frecuencia que una de las contribuciones más relevantes de los químicos inorgánicos de finales del siglo pasado a la química inorgánica en particular y a la química en general, fue el desarrollo del concepto de *valencia variable*. Kekulé había establecido que la valencia de un elemento es una propiedad inmutable, tan constante como, por ejemplo, su peso atómico y, aunque esta suposición parecía razonable y de hecho resultaba aplicable en la química del carbono, no podía aceptarse para otros muchos elementos químicos y muy especialmente para los elementos metálicos.

Eso llevó, por ejemplo, a que un compuesto tan simple como el oxicloruro de vanadio (IV) se formulara como una especie dímera, a fin de preservar lo que se consideraba como valencia III para el elemento vanadio o que el ácido sulfúrico se formulara como una estructura en cadena en la que igualmente se mantenía la valencia II del oxígeno y del azufre.

La verdadera revolución en el concepto de la valencia llegó de la mano de uno de los químicos inorgánicos más grandes de la historia, el suizo Alfred Werner, quien postuló su Teoría de la Coordinación a finales del siglo pasado



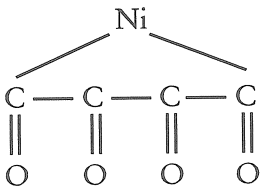


y por la que se le concedió el Premio Nobel de Química en 1913. Cuando todavía era un estudiante de doctorado, Werner extendió el concepto de la estereoquímica tetraédrica tan familiar para el carbono a otros elementos químicos, entre ellos el nitrógeno, y ello permitió la resolución de las primeras sales de amonio cuaternario. Su contribución más importante se produjo cuando sólamente contaba veitisiete años, en un trabajo que se publicó en 1893, y en el que sentó las bases para la Teoría de la Coordinación estableciendo dos tipos de valencia, ambos variables. Denominó a uno de ellos *valencia principal*, que nosotros asociamos hoy día con el estado de oxidación formal; el otro, la *valencia secundaria*, coincide con nuestro concepto de número de coordinación.

No es este el momento de explicar con detalle la teoría de Werner, pero no quisiera dejar pasar la ocasión, sin indicar que la consolidación definitiva de la Teoría de la Coordinación de Werner llegó con la resolución de los primeros compuestos de coordinación ópticamente activos al aislarse los enantiómeros del ion complejo *cis*-$[Co(Cl)(NH_3)(H_2NCH_2CH_2NH_2)]^{2+}$. En esta sustancia hay ligandos orgánicos (ligandos etilendiamina), que contienen una cadena hidrocarbonada. Todavía, los más escépticos de la época se permitían asociar la existencia de quiralidad con la presencia de átomos de carbono. Con la finalidad de aclarar por completo esta situación, Werner preparó un compuesto ópticamente activo, puramente inorgánico. Se trataba también de un complejo de cobalto, una especie polinuclear de composición $Co[(OH)_2]_3Br_6$, donde $(OH)_2$ representa a $Co(NH_3)_4(OH)_2$; el centro estereogénico contiene como ligandos bidentados, un tanto peculiares, complejos de cobalto con dos grupos hidroxo en posiciones mutuamente *cis* y cuatro moléculas de amoníaco en el resto de las posiciones de coordinación de los iones cobalto.

Otra de las contribuciones importantes de los químicos inorgánicos del siglo pasado y de comienzos de éste a la química inorgánica, fue el desarrollo de los carbonilos metálicos. Con frecuencia, los químicos inorgánicos definimos y consideramos a los carbonilos metálicos como compuestos no clásicos, es decir, en cierto modo compuestos relativamente recientes. Los primeros derivados de esta clase se conocen, sin embargo, desde hace muchos años. El pri-

mer carbonilo metálico fue preparado en 1868 por Schützenberger; el compuesto de platino $PtCl_2(CO)_2$, pero la verdadera revolución en este campo, el hito importante, llegó de la mano de Mond, quien en 1890 preparó el carbonilo de níquel, $Ni(CO)_4$, al que atribuyó la peculiar estructura que se muestra a continuación.




El descubrimiento de Mond sirvió, no sólo para estimular la síntesis de otros carbonilos metálicos, sino también para abrir un nuevo campo y para desarrollar un proceso de importancia industrial utilizado en el refinamiento del níquel, el bien conocido proceso Mond, que todavía se emplea en la actualidad en algunos países industrializados. Aunque en los años siguientes se prepararon otros carbonilos metálicos, el desarrollo real de esta importante área de la química inorgánica comenzó a finales de la década de los años veinte, casi a principios de los años treinta, gracias a los trabajos de un químico alemán de gran relevancia, Walter Hieber, cuyo grupo generó casi doscientas cincuenta publicaciones sobre este tema a lo largo de cuarenta años de trabajo. Las investigaciones de Hieber y de sus colaboradores, permitieron la búsqueda y obtención de catalizadores basados en compuestos carbonílicos, entre los cuales quizá valga la pena destacar el $CO2(CO)_8$, utilizado en el proceso Roelen, más conocido como de hidroformilación de alquenos, que es todavía un proceso de importancia económica. Deben también reseñarse los procesos diseñados por Reppe, y entre ellos la producción de ácido acrílico a partir de acetileno, monóxido de carbono y agua en presencia de carbonilos de hierro, de cobalto o de níquel.

Aunque estas consideraciones podrían hacer pensar que a comienzos de este siglo la química inorgánica era una ciencia bien desarrollada, la situación era totalmente distinta. Durante el primer tercio del presente siglo y casi durante la primera mitad del mismo, la química inorgánica jugó un papel secundario en comparación con otras ramas de la química, muy especialmente, la química orgánica. Las razones que llevaron a esta situación son relativamente fáciles de entender. A principios de este siglo, la química orgánica había alcanzado un grado de sistematización muy alto, y existían excelentes textos en los que esta disciplina se presentaba de una forma racional y ordenada, perfectamente asequible para cualquier estudiante. Aparte de lo anterior, la investiga-

ción académica química orgánica se podía orientar hacia áreas que tenían además importancia técnica: la síntesis, por ejemplo, de productos de interés farmacológico, productos derivados del petróleo, polímeros, etc. Por el contrario, la química inorgánica era una disciplina meramente descriptiva y los mejores textos de la época se limitaban a describir los elementos y sus compuestos en una relación interminable de recetas sin, prácticamente, ningún intento de relacionar unos hechos con otros. Por otro lado, la industria química inorgánica de principios de siglo consistía en lo que los sajones llaman la industria *of the heavy chemicals*, la industria química pesada, es decir, la síntesis a escala industrial de productos, eso sí, importantes como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el amoníaco, pero que daban poco juego a la investigación básica en un Departamento Universitario de Química Inorgánica. Por todas estas razones, en la mayoría de las universidades, la química inorgánica no existía a comienzos de este siglo como un área de trabajo independiente y los mejores estudiantes se ocupaban de otras disciplinas que consideraban más útiles y fructíferas. Para acabar de empeorar esta situación, los últimos años de actividad de la escuela de Werner tuvieron como resultado una larga serie de trabajos, en los que de forma exhaustiva, en muchos casos incluso rutinaria, se abordaba el estudio sistemático de los compuestos de coordinación. El análisis de la situación podría incluso llevar a la conclusión de que poco más de interés se podía hacer ya en química inorgánica.

La situación comenzó a cambiar a comienzos de la década de los años treinta y dio un vuelco realmente espectacular durante la década de los años cuarenta. Las razones fueron variadas y trataré de resumirlas a continuación. Por una parte, la aparición de tres excelentes textos jugó un papel de especial relevancia: el libro de N. V. Sigdwick, *Electronic Theory*, que apareció en 1927; *The nature of the chemical bond,* de Pauling, publicado en 1939, una de las obras cumbres de la química en general, y el primer texto moderno, verdaderamente atractivo e interesante de química inorgánica, el libro de H. L. Emeleus *Modern aspects of Inorganic Chemistry*. Por otro lado, al terminar la Segunda Guerra Mundial y desmantelarse en Estados Unidos gran parte de la estructura científica asociada con el proyecto Manhattan, una generación brillantísima de químicos, que obligadamente habían adquirido una sólida formación en química inorgánica y muy especialmente en química de la coordinación, se esparció por las mejores universidades norteamericanas, y también por algunas europeas y crearon importantes escuelas, en distintos aspectos de la química inorgánica. Finalmente, la industria química, y muy especialmente la industria del petróleo, comenzó a usar como catalizadores diversos compuestos de coordinación, en particular algunos carbonilos metálicos, para la síntesis de productos derivados del petróleo. A los factores anteriores se unió uno más, tan importante como ellos: el desarrollo experimentado a mediados de este siglo, en la década de los

años cincuenta y la siguiente, por las técnicas de caracterización estructural, las espectroscópicas y las de difracción. En espectroscopia, la espectroscopia visible o ultravioleta primero, la espectroscopia de infrarrojos, más adelante la de Raman, y la de Resonancia Magnética Nuclear; entre las técnicas de difracción, fundamentalmente, la difracción de Rayos X. Todos estos factores dieron lugar a que, como antes indicaba, la situación cambiara de forma radical, hasta el punto de que, en la década de los años cincuenta, la química inorgánica experimentó lo que Nyholm dio en llamar el *Renacimiento*, en el sentido humanístico del término, de la química inorgánica.

Un análisis detallado de las investigaciones actuales en química inorgánica lleva a la conclusión de que hay, al menos, cuatro grandes líneas de trabajo: la química de los elementos de las series *s* y *p*, es decir, elementos de *pre-* y de *post*-transición, la química bioinorgánica y la química organometálica, ambas estrechamente relacionadas con la química de la coordinación, hasta el punto de que la distinción entre ellas en muchos casos resulta puramente subjetiva; y, finalmente, la química del estado sólido y la química de superficies. Unida esencialmente a todas estas ramas, cabe también mencionar la investigación sobre los aspectos fotoquímicos de los sistemas inorgánicos y sobre el aprovechamiento de la energía solar.

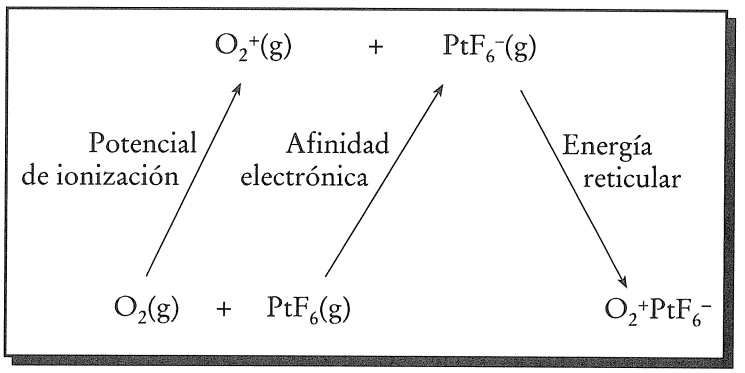
La investigación en la primera de estas áreas encuentra precedentes muy distinguidos en varias líneas de trabajo, de entre las cuales quisiera destacar por su importancia la que se ocupa del estudio de los hidruros de boro y la que se refiere a la reactividad de los gases nobles.

Los hidruros de boro constituyen una familia numerosa y muy importante de compuestos que tienen estructuras poliédricas basadas en poliedros de caras triangulares llamados *deltaedros*. Esencialmente son de tres tipos: estructuras cerradas, es decir, de tipo *closo* o estructuras abiertas basadas en las anteriores con uno o dos vértices no ocupados, de tipo *nido* y *aracno,* respectivamente. Las modernas teorías de enlace permiten explicar con relativa sencillez que compuestos, en cierto modo relacionados con estos pero bastante distintos de ellos en su constitución, tales como los metaloboranos, los carboranos o los metalacarboranos, tengan estructuras semejantes; y estos mismos modelos explican igualmente que grupos tan distintos como una unidad $BH_2$, o uno CH, sean, desde el punto de vista estructural, intercambiables con fragmentos tales como el hierro tricarbonilo o el cobalto ciclopentadenilo $BH_2$.

En el año 1962, un químico británico que en aquellas fechas trabajaba en Canadá, publicó un trabajo de corta extensión, menos de una página, en el que describía por primera vez en la historia de la química la reacción de un gas noble. Este trabajo causó una auténtica conmoción en la comunidad química en general y muy especialmente entre los químicos inorgánicos, puesto que con él se rompía el mito de la inercia de los gases nobles. El químico era

Bartlett, felizmente todavía activo, y su observación no fue en absoluto accidental, aunque sí estaba basada en una observación accidental. Bartlett había llegado a conocer que el hexafluoruro de platino era un agente oxidante muy fuerte, capaz incluso de oxidar al oxígeno, con formación de una especie para la cual se puede proponer una formulación electrolítica 1:1, hexafluoroplatinato de dioxigenilo; la intuición y el acierto de Bartlett consistieron en asociar el catión dioxigenilo $O_2^+$ con el catión $Xe^+$: comprobó que ambos iones tienen esencialmente el mismo tamaño, el mismo radio y potenciales de ionización muy parecidos y en consecuencia, mediante un simplísimo ciclo de Born-Haber, llegó a la conclusión de que si el hexafluoroplatinato de dioxigenilo era un compuesto termodinámicamente estable, el derivado análogo del catión $Xe^+$ también debería serlo (fig. 1). Mezcló el hexafluoruro de platino, que tiene color rojo, con el Xe, que es incoloro, e inmediatamente observó la aparición de un sólido de color anaranjado. El único contratiempo inesperado de esta reacción fue que, en lugar de obtener una sustancia simple, como él esperaba, el sólido anaranjado estaba constituido en realidad por una mezcla de compuestos. Pero, en cualquier caso, ésta fue una observación trascendental que, como antes indicaba, rompió el mito de la inercia de los gases nobles y dio pie al desarrollo de la química de estos elementos. En la modesta opinión del autor de estas líneas estos trabajos de Bartlett, y los siguientes sobre éste y otros temas similares, hubieron podido merecer la distinción de un Premio Nobel.

FIGURA 1

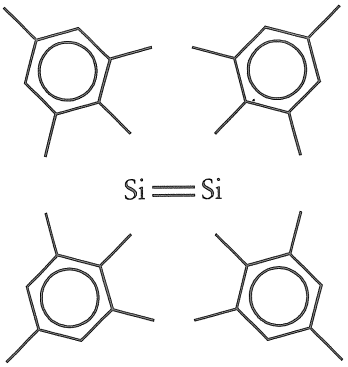


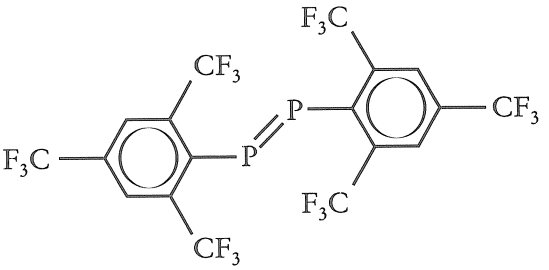

$PtF_6$ (rojo) + Xe (incoloro) ⟶ Sólido anaranjado

$Xe^+PtF_6^-$, $(XeF)^+ PtF_6^-$...

Entre las áreas de actualidad en la química inorgánica de los elementos de *pre-* y *post-* transición, destaca la síntesis y el estudio de compuestos que contienen enlaces múltiples entre elementos pesados de la parte derecha de la tabla periódica. Durante mucho tiempo se ha creído que la formación de enlaces múltiples se limitaba a los elementos ligeros del segundo período, el carbono, el oxígeno y el nitrógeno esencialmente; las uniones dobles o triples entre estos átomos se conocen desde hace muchos años.

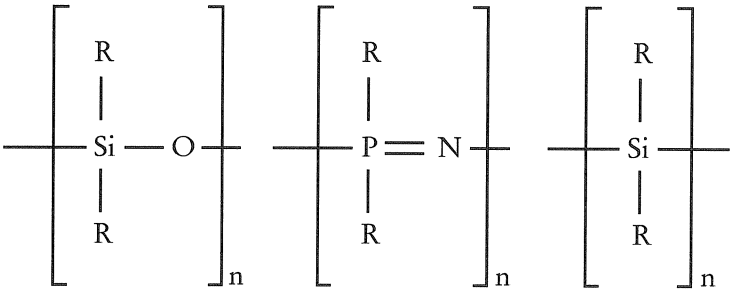
En 1981, West puso de manifiesto que se pueden preparar con relativa facilidad compuestos que contienen enlaces dobles entre átomos pesados de elementos de los grupos 14 y 15. West preparó por primera vez un disileno, es decir, un compuesto con enlaces dobles Si–Si. A estos trabajos siguieron la síntesis de otros compuestos análogos, por ejemplo, diestanenos, la de difosfenos y la de diarsenos.




Otra de las áreas de interés en este campo, tanto por su importancia económica como académica, es la que se ocupa de la preparación y de las aplicaciones de los polímeros inorgánicos. Los polímeros inorgánicos tienen algunas propiedades que les favorecen en comparación con sus análogos orgánicos. Entre los más importantes figuran los polisiloxanos o siliconas, los polisilanos y los polifosfacenos.

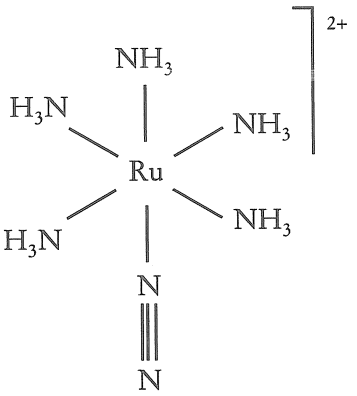
Probablemente los más conocidos de todos son las siliconas, los polisiloxanos, y entre las muchas aplicaciones que tienen en la vida cotidiana, quisiera destacar hoy solamente aquéllas que corresponden al campo de la biomedicina. Probablemente, la más conocida del público en general y por supuesto de los químicos, sea la fabricación de lentes de contacto, o también de glándulas mamarias para la reparación de la mama en el caso de la masectomía; se emplean asimismo para la construcción de pulmones artificiales, corazón artificial, rótulas, uniones, prótesis en general, etc. El otro tipo de polímeros inorgánicos

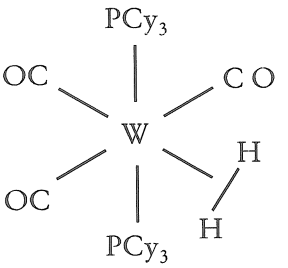


polisiloxanos (siliconas) polifosfacenos polisilanos

de importancia, los polifosfacenos, se preparan con gran facilidad a partir de una unidad trímera, el hexaclorotriciclofosfaceno, que a su vez se obtiene por reacción directa del pentacloruro de fósforo con el cloruro de amonio. Cuando la especie cíclica se calienta a temperaturas superiores a 200 °C, se rompen las uniones entre algunos átomos del ciclo y resultan los polímeros en cadena lineal que pueden funcionalizarse con gran facilidad. Hoy día se conocen al menos trescientos tipos de polímeros de esta clase basados en fosfacenos, los cuales encuentran aplicaciones muy variadas. Finalmente, dentro de este campo al que me estoy refiriendo, quisiera hacer mención a un tipo de trabajo que tiene una gran importancia por su implicación en la ciencia de materiales: la síntesis de nuevos materiales a partir de precursores organometálicos o compuestos de coordinación. Como ejemplo ilustrativo, puede mencionarse la síntesis mediante deposición química en fase vapor de los denominados precursores 3-5, es decir, de sustancias semiconductoras basadas en elementos de los grupos 13 y 15. Este es el caso del *arseniuro de galio*, que se puede preparar a partir de *trimetilgalio* y de *arsina* en una reacción complicada por la reactividad y por la toxicidad de las sustancias reaccionantes y que, alternativamente, se puede obtener a partir del precursor organometálico $[Me_2Ga(\text{-}AsBu_2^t)]_2$ (Cowley y Jones, 1989), en el que los dos elementos, el galio y el arsénico, se encuentran en la estequiometría requerida, es decir, en la proporción 1:1. La simple descomposición en la fase de vapor de esta especie, que es muy volátil, permite preparar *arseniuro de galio* de una pureza muy elevada.

Tanto la química bioinorgánica como la química organometálica encuentran su base conceptual y, en gran medida, buena parte de su desarrollo, en la química de la coordinación; y en este campo de la química de la coordinación, me referiré estrictamente a la no-clásica. Destaca en esta área el uso de los denominados ligandos aceptores $\pi$, que son moléculas muchas de ellas muy sencillas, como el monóxido de carbono, el óxido nítrico, las olefinas, los alqui-



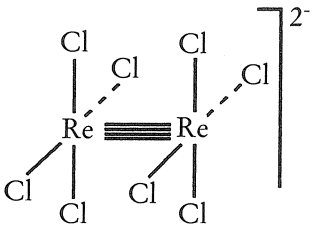

nos, etc. y en algunos casos moléculas inorgánicas tan simples como la de hidrógeno, la de oxígeno o la de nitrógeno, forman con los metales de transición compuestos de estructuras muy peculiares como consecuencia de un modo particular y bien conocido de enlace. Como ejemplos singulares de especies de este tipo pueden mencionarse los abajo representados; es decir, el primer compuesto de dinitrógeno (Allen y Sennoff, 1985).

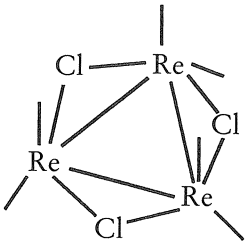
Durante los últimos años, y gracias a los trabajos de Kubas, se han preparado muchos compuestos de esta última clase y también otros con uniones no clásicas similares, aunque ligeramente distintas de éstas. Por ejemplo, el propio Kubas llevó a cabo en 1995, la preparación y la caracterización estructural del primer compuesto conteniendo silano, es decir $SiH_4$, coordinado a través de un enlace silicio-hidrógeno a un átomo metálico.

Hoy día se conocen, como ya se ha indicado, compuestos que contienen a la molécula de dihidrógeno coordinada. También, desde hace muchos años, los correspondientes dihidruros, resultantes, al menos en un sentido formal, de la rotura del enlace hidrógeno-hidrógeno. He mencionado un ejemplo de un compuesto que posee silano coordinado, y la estructura $M(SiH_3)H$, es decir, de hidrurosililo, es asimismo conocida. Sin embargo, aunque los hidrurometilos, $M(CH_3)H$, son compuestos hasta cierto punto familiares, hasta el presente no se conocen sus isómeros que contienen una molécula de metano coordinada a través de un enlace C–H. Estos compuestos serían de especial importancia en relación con la activación del metano mediante los complejos de los metales de transición y su síntesis y caracterización son un reto atractivo para el químico organometálico.

Otra de las áreas de gran importancia en química de la coordinación es la que se ocupa del estudio de los compuestos que contienen enlaces metal-metal, es decir, de los compuestos de tipo *cluster*. Un ejemplo clásico es el ion com-

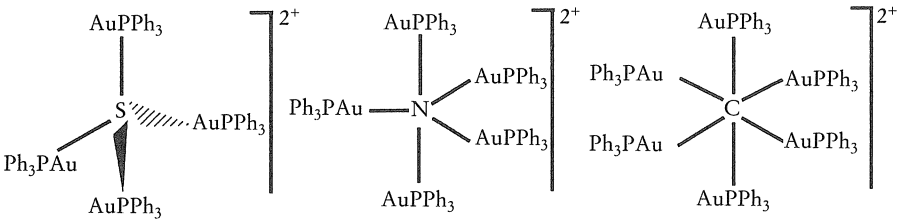
plejo octaclorodirrenato (2-), en el que el renio se encuentra en su estado de oxidación formal III, y los dos átomos del metal están a una distancia tan corta que resulta indicativa la existencia de un enlace cuádruple entre ellos. En el tricloruro de renio que, en realidad, es un *cluster* de composición $Re_3Cl_9$, los tres átomos de renio forman un triángulo equilátero con distancias muy cortas renio-renio que sugieren un enlace doble entre estos átomos.




$d_{Re\text{-}Re}$=2,24 Å

Hay infinidad de trabajos importantes en esta área de la química de los compuestos de tipo *cluster* por lo que la selección entre ellos es difícil. Como ejemplos ilustrativos se pueden mencionar unos compuestos preparados recientemente por Schmidbauer, que poseen estructuras constituidas por *clusters* hipervalentes de oro. El compuesto $\{[(Ph_3P)Au]_4S\}^{2+}$ contiene a un átomo de azufre en el centro de un tetraedro en cuyos vértices hay átomos de oro. El $\{[(Ph_3)Au]_5N\}^{2+}$ posee un átomo de nitrógeno en el centro de una bipirámide trigonal en cuyos vértices existen átomos de oro. Y finalmente, en el compuesto $\{[(Ph_3P)Au]_6C\}^{2+}$ hay un átomo de carbono en el centro de un octaedro formado por átomos de oro.



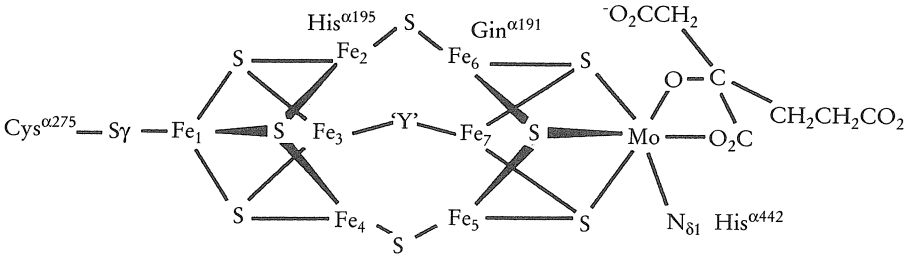

En este campo de la química de los compuestos con enlace metal-metal, ahora ya en la parte derecha de la tabla periódica, quiero hacer referencia a la existencia de fulerenos que no están basados en el elemento carbono. El indio

es un elemento del grupo 13, tiene un electrón menos en la capa de valencia que el carbono, y por ello, el anión indio, con una carga negativa, es pseudoisoelectrónico con un átomo de carbono. Si existen los fulerenos basados en este elemento, ¿por qué no podrían existir estructuras análogas basadas en otros átomos metálicos de estructura electrónica apropiada? El fulereno $In_{74}$ existe en compuestos de composición $Na_{96}In_{97}Z_2$, siendo Z un metal de transición del grupo 10 (Ni, Pd, Pt), que resulta absolutamente indispensable, aunque por razones no bien conocidas, para la adopción y la obtención de esta estructura.

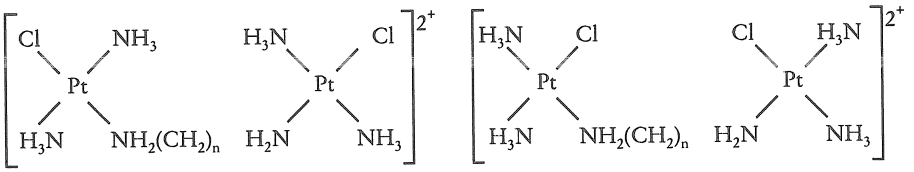
Una de las áreas más atractivas de la química inorgánica actual es la química bioinorgánica. El propio término encierra en sí mismo una contradicción importante: importancia en la vida de la química de los sistemas inanimados, pero desde hace muchos años se sabe que muchos elementos típicamente inorgánicos son esenciales para el desarrollo de procesos, de transformaciones, que ocurren en los seres vivos; y se conoce también que, además de los elementos más comunes como el sodio, el magnesio, el potasio, etc., otros muchos metales, algunos en principio inesperados, como el molibdeno, el wolframio o el níquel, son esenciales, para la realización de determinadas reacciones en los seres vivos. En la historia de la química bioinorgánica, el acontecimiento más significativo fue probablemente la determinación de la estructura cristalina del coenzima B-12, realizada por la cristalógrafa británica D. Hopkins, en Oxford, en la década de los años sesenta. Se trata del único compuesto organometálico que existe en los seres vivos; el ion metálico es el cobalto trivalente, tiene número de coordinación 6; cuatro átomos de nitrógeno proceden de un anillo de corrina, y la coordinación se completa con el átomo de nitrógeno del 5,6-dimetilbenzimidazol y mediante un grupo $CH_2$ de una unidad de desoxiadenosina. La resolución de esta estructura exigió muchos años de un esfuerzo extraordinario. En reconocimiento de ello, en 1969, se le concedió a Hopkins el Premio Nobel de Química.

Entre las áreas de mayor interés en este campo de la química bioinorgánica, figura la determinación de la estructura y de las funciones, es decir, del mecanismo de acción, de las metaloproteínas; un ejemplo, a mi juicio, significativo es el de la determinación de la estructura cristalina de la enzima nitrogenasa. El hombre fija el nitrógeno a un coste muy elevado y en condiciones muy severas. El proceso «Haber-Bosch» opera a temperaturas próximas a los 400 °C y presión del orden de 250 o 300 atmósferas. La naturaleza, mucho más sabia, fija por lo menos el doble o quizás el triple de nitrógeno que el hombre, y lo hace en condiciones muy suaves: temperatura ambiente, presión atmosférica y pH fisiológico, gracias a la enzima nitrogenasa que se encuentra en determinadas bacterias que existen en los nódulos de las raíces de las plantas leguminosas. Aunque el mecanismo de acción de la enzima nitrogenasa no se conoce

con detalle, su estructura cristalina ha sido determinada con una aproximación próxima a los 3 Å a comienzos de esta década por Riss y sus colaboradores. Hay distintas enzimas nitrogenasa; molibdeno-hierro, hierro-hierro, vanadio-hierro. Ahora me refiero a la molibdoférrica. En esta proteína hay dos subproteínas; una de ellas contiene solamente hierro y es un dímero en el que los dos monómeros se enlazan mediante *clusters* de composición $Fe_4S_4$; la otra, la proteína molibdoférrica, es un tetrámero. La primera tiene peso molecular próximo a 60.000, la segunda, cercano a 220.000 unidades de masa atómica. Y en esta última hay dos átomos de molibdeno, entre 30 y 32 de azufre y entre 30 y 32 de hierro. Su mecanismo de acción no se conoce todavía con detalle, pero parece que los seis electrones que se requieren para la reducción de una molécula de dinitrógeno a dos moléculas de amoníaco proceden de las formas reducidas de la ferredoxina o flavodoxina. La siguiente figura muestra con cierto detalle químico la estructura de la subunidad molibdoférrica, y en ella parece ser esencial la existencia de dos anillos de seis miembros, formados por tres átomos de hierro y tres de azufre que, en uno de los extremos, se completan con un átomo de hierro que tapona esa unidad y en el otro, con un átomo de molibdeno.




La naturaleza del grupo Y que actúa como puente entre estos átomos de hierro no se conoce con certeza, aunque se sabe que es un ligando relativamente ligero y con una densidad electrónica baja. Podría ser una molécula de dinitrógeno coordinada, en cuyo caso, el centro activo no sería el átomo de molibdeno, como se ha creído hasta hace poco tiempo, sino los átomos de hierro, pero éste es un punto que permanece todavía sin esclarecer. En los años anteriores a la determinación de Riss, los químicos bioinorgánicos sintéticos prepararon diversas moléculas complejas que propusieron como modelo; algunas de ellas tienen estructuras realmente interesantes, de una enorme dificultad experimental, pero ninguna se ajusta a lo encontrado en la determinación de Riss. Un reto importante en este momento para los químicos bioinorgánicos es, precisamente, la síntesis de un sistema modelo basado en la estructura de Riss, más sencillo que ésta, y que sea capaz de reducir el nitrógeno a amoníaco.




La observación, en 1969 por Rosenberg, de que el denominado *cis*-platino, es decir, el compuesto diclorodiaminplatino (II), $PtCl_2(NH_3)_2$, es un agente antitumoral efectivo, proporcionó por primera vez evidencias sobre la posibilidad del uso de los complejos de los metales de transición en medicina. El *cis*-platino se suele inyectar por via intravenosa y se difunde a través de la membrana de la célula llegando al citoplasma, en el cual experimenta una reacción gradual de hidrólisis que llega a convertirlo en diversas especies catiónicas como $[PtCl(H_2O)(NH_3)_2]^+$, $[Pt(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$, etc., las cuales parecen ser las especies que con cierta facilidad se fijan sobre el DNA, impidiendo la reproducción de las células cancerígenas. El *cis*-platino es un agente muy efectivo, pero, como resulta lógico, no es utilizable en todos los tipos de cáncer, y además, en muchos casos tiene efectos secundarios importantes que conviene eliminar o al menos reducir. Una línea muy activa de investigación es la búsqueda de compuestos alternativos al *cis*-platino. Se conoce una nueva generación de agentes antitumorales que se encuentra en fase clínica, y que está constituida por complejos binucleares de platino (Farrell, 1995), con estructura y composición parecida a la del *cis*-platino, como aquí se muestra.

También se estudian complejos de platino (IV), que suelen administrarse conjuntamente con ácido ascórbico, el cual provoca la reducción *in situ* del platino (IV) a platino (II).

El último aspecto que quisiera tratar de la química bioinorgánica es en realidad difícil de ubicar y podría situarse igualmente en otro contexto, es decir, en otras áreas de la química, no sólo de la inorgánica, sino también de la orgánica. Me refiero a la química supramolecular. Según Lehn, la química molecular es la química del enlace covalente, y se basa en las interacciones covalentes que hay entre átomos próximos, los cuales se encuentran formando parte de la misma molécula. La química supramolecular se extiende un paso más y estudia las interacciones, comparativamente más débiles, que existen entre las moléculas: fuerzas de interacción electrostática, fuerzas de Van der Waals, de tipo enlace puente de hidrógeno y otras.

La química supramolecular se basa en los conceptos de fijación, reconocimiento molecular y coordinación. Para que una molécula ejerza su función específica es preciso que se fije en la posición adecuada. Para que esto ocurra, debe producirse el reconocimiento entre ambas, es decir, la molécula que se

fija y el receptor deben ser complementarios desde el punto de vista geométrico o estructural y, finalmente, el proceso de fijación requiere la existencia de fuerzas entre ellas, lo que generalmente conocemos como coordinación.

El proceso más simple de reconocimiento molecular es el de reconocimiento de un catión de simetría esférica. En este proceso juegan un papel de gran trascendencia algunas moléculas macrocíclicas orgánicas de tipo éter corona o criptando, preparadas por Cram, Lehn y Pedersen y por cuyo descubrimiento y estudio, los tres investigadores recibieron el Premio Nobel de Química en 1987.

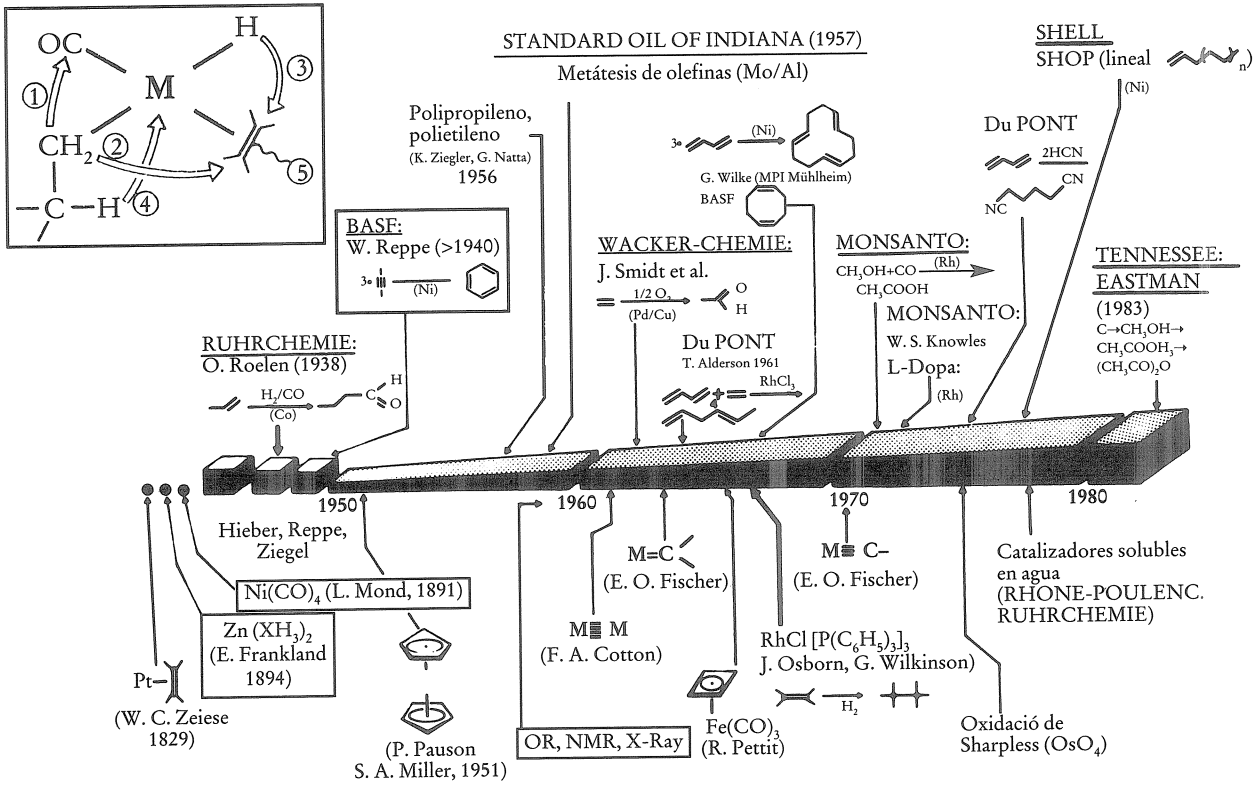
La formación de un complejo de tipo criptato, es decir, entre un catión metálico, por ejemplo un alcalino, alcalinotérreo, o lantánido, y un criptando, convierte a un catión específicamente inorgánico en un catión orgánico mucho más voluminoso. Las propiedades de estos cationes son tan singulares que es incluso posible aislar compuestos de formulación electrolítica o salina, en los que el anión es una especie tan inesperada en principio como un metal alcalino, por ejemplo un átomo de sodio, de potasio, de litio con una carga negativa, o incluso, complejos catiónicos cuya carga positiva es compensada por la base elemental, el electrón, como ocurre en los electruros metálicos: $[Na(18C6)]^{+}Na^{-}[C_3(18C6)_2]^{+}E^{-}$.

El reconocimiento de un anión es más difícil que el de un catión; se requiere, para ello, una molécula cargada positivamente o al menos con una importante deficiencia electrónica, pero hay ya muchos sistemas capaces de reconocer aniones, no pocos de los cuales encuentran aplicaciones importantes como sensores, en el secuestro de aniones contaminantes, etc.

La química organometálica es una de las grandes áreas de investigación en química inorgánica. Aunque algunos compuestos organometálicos se conocen desde mediados del siglo pasado, el desarrollo real de esta parte de la química inorgánica se produjo a comienzos de la década de los años cincuenta, una vez que se preparó y se caracterizó estructuralmente el ferroceno. Querría indicar que, desde mi punto de vista, uno de los investigadores que en mayor medida ha contribuido al desarrollo de la química inorgánica es el recientemente fallecido Wilkinson. Gracias a los trabajos originales de Wilkinson, realizados en las décadas de los años cincuenta y sesenta, la química organometálica prosperó a un ritmo verdaderamente espectacular.

En esta disciplina se da una circunstancia curiosa que pocas veces se encuentra en otras ramas de la ciencia: el desarrollo básico, es decir, los descubrimientos fundamentales efectuados en la universidad o en los centros de investigación, ha ido acompañado, casi de modo simultáneo, por el desarrollo tecnológico, por la aplicación industrial. La figura adjunta me ha parecido siempre especialmente interesante; procede de un artículo de Hermann, («Comments Inorganic Chemistry», 1988) y muestra en una escala de tiempo

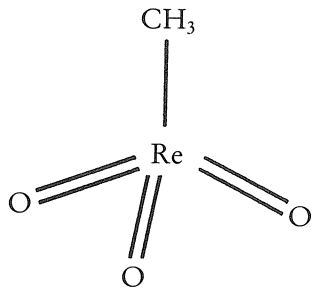
FIGURA 2

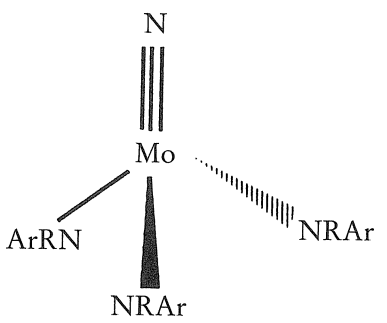

OC
H
M
CH2
C
H
STANDARD OIL OF INDIANA (1957)
Metátesis de olefinas (Mo/Al)
SHELL
SHOP (lineal
(Ni)
Polipropileno,
polietileno
(K. Ziegler, G. Natta)
1956
G. Wilke (MPI Mühlheim)
BASF
Du PONT
2HCN
CN
NC
BASF:
W. Reppe (>1940)
(Ni)
WACKER-CHEMIE:
J. Smidt et al.
1/2 O2
(Pd/Cu)
MONSANTO:
CH3OH+CO
(Rh)
CH3COOH
TENNESSEE:
EASTMAN
(1983)
C→CH3OH→
CH3COOH→
(CH3CO)2O
RUHRCHEMIE:
O. Roelen (1938)
H2/CO
(Co)
Du PONT
T. Alderson 1961
RhCl3
MONSANTO:
W. S. Knowles
L-Dopa:
(Rh)
1950
1960
1970
1980
Hieber, Reppe,
Ziegel
Ni(CO)4 (L. Mond, 1891)
Zn (XH3)2
(E. Frankland
1894)
Pt
(W. C. Zeiese
1829)
(P. Pauson
S. A. Miller, 1951)
OR, NMR, X-Ray
M=C
(E. O. Fischer)
M≡ M
(F. A. Cotton)
M≡ C–
(E. O. Fischer)
RhCl [P(C6H5)3]3
J. Osborn, G. Wilkinson)
H2
Fe(CO)3
(R. Pettit)
Catalizadores solubles
en agua
(RHONE-POULENC.
RUHRCHEMIE)
Oxidació de
Sharpless (OsO4)

que va desde casi los comienzos del siglo pasado hasta prácticamente nuestros días, los descubrimientos básicos fundamentales y sus aplicaciones industriales. Entre los primeros, por ejemplo, figura la síntesis por Mond del níquel tetracarbonilo o la del ferroceno, a las que ya he hecho referencia, los compuestos con enlaces múltiples metal-metal, los alquilidenos o carbenos, los alquilidinos o carbinos, etc. En la parte superior el proceso Roelen, ya mencionado, otro de los procesos desarrollados por Reppe, el de Ziegler-Natta al cual haré alusión, aunque breve, dentro de poco, la síntesis del acetaldehído en el proceso Wacker, la del ácido acético en el proceso Montsanto, etc.

La gran aplicabilidad de los compuestos organometálicos en reacciones catalíticas en fase homogénea reside, no en la estabilidad termodinámica de estas sustancias, sino en la reactividad de sus grupos funcionales característicos, es decir, es de origen cinético. En el esquema que aparece en el ángulo superior izquierdo de la figura anterior se muestran cinco transformaciones esenciales que se encuentran presentes en la mayoría de los procesos catalizados en fase homogénea por los complejos de los metales de transición. Por ejemplo, el proceso por 1 es la emigración de un grupo alquilo sobre una molécula de monóxido de carbono coordinada, o sea, la inserción del CO en un enlace metal-carbono, el 2 corresponde a la emigración análoga sobre una molécula de etileno; el primer proceso es una etapa clave en la reacción de hidroformilación, el segundo en el proceso de polimerización de alquenos.

Estas y otras transformaciones ocurren con enorme facilidad en los complejos de los metales de transición en bajo estado de oxidación, es decir, en compuestos que contienen ligandos aceptores $\pi$. Curiosamente, una de las áreas de mayor interés en la actualidad en química organometálica es justamente la contraria, la que se ocupa del estudio de los compuestos de los metales de transición en estado de oxidación alto y, en consecuencia, conteniendo ligandos donadores $\pi$. Como ejemplos destacables se puede mencionar el metiltrioxorenio (VII), $MeReO_3$, cuya hidrólisis da lugar a especies oligómeras (binucleares, trinucleares, etc.) que contienen grupos oxo entre átomos de renio en



una reacción que recuerda a la hidrólisis de algunos acuocationes, tales como el hexa o heptaacuohierro (III), el $Cr(H_2O)_6^{3+}$ y otros parecidos. Las especies intermedias del proceso de hidrólisis parecen tener propiedades catalíticas importantes.

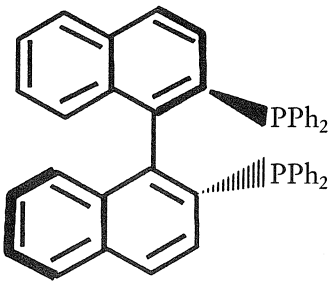
También en este campo quisiera hacer mención a unos trabajos de gran importancia aparecidos a finales de 1995 y debidos a un investigador norteamericano, Cummins, el cual encontró que el compuesto de molibdeno, $Mo(NRAr)_3$, que es un derivado de molibdeno (III) que contiene tres ligandos amiduro, es capaz de romper, en las condiciones ordinarias, una molécula de dinitrógeno. Les recuerdo a aquéllos que están poco familiarizados con estos aspectos que comento, que el enlace nitrógeno-nitrógeno en la molécula de $N_2$ es extremadamente fuerte, próximo a 1000 kJ/mol. En la reacción comentada, la molécula de dinitrógeno se escinde, y produce un nitruro de molibdeno. La reacción análoga con fósforo blanco da lugar al correspondiente fosfuro. Finalmente Schrock, uno de los químicos inorgánicos contemporáneos más prestigiosos, ha estudiado también otros sistemas similares.

De las restantes aplicaciones de los compuestos organometálicos, sólamente haré mención a aquéllas que están relacionadas con la catálisis. Un proceso catalítico, de enorme importancia económica industrial, es el Ziegler-Natta de polimerización de olefinas, descubierto por estos investigadores a comienzos de la década de los años cincuenta, y por el que ambos recibieron, conjuntamente, el Premio Nobel de Química en 1963. En los últimos años, se ha producido una auténtica revolución en esta área gracias al desarrollo de los llamados catalizadores homogéneos de polimerización. Esta variante se denomina polimerización por coordinación, y hace uso de compuestos organometálicos de tipo metaloceno, es decir, compuestos en los que hay un átomo metálico unido a dos anillos de ciclopentadienilo o a otros grupos análogos, por ejemplo, grupos indenilo.

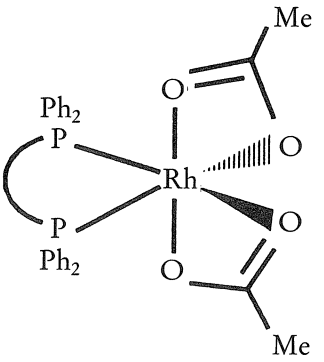
Otra área de obligada mención en este campo es la de la catálisis enantioselectiva. Es de una gran importancia, y está en buena medida asociada con el desarrollo de las fosfinas quirales, entre las que destaca, por su amplio uso, la denominada abreviadamente BINAP, preparada por Noyori.

Los compuestos que contienen este tipo de ligandos presentan propiedades catalíticas de gran interés y así, por ejemplo, los complejos de rodio que se muestran son capaces de reducir a una gran variedad de olefinas, entre ellas las amido derivadas, para dar aminoácidos, con un exceso enantiomérico, próximo al 100 %. Dentro de este tipo de reacciones de catálisis asimétrica, resulta también obligada la mención a los trabajos de Sharpless sobre epoxidación.

Otro tipo de reacciones catalíticas que quiero mencionar aunque sea muy brevemente, es el que se engloba dentro de la catálisis limpia, o catálisis verde, la catálisis no contaminante que evita el uso de disolventes mediante el empleo

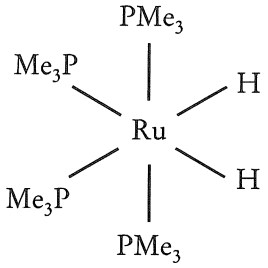


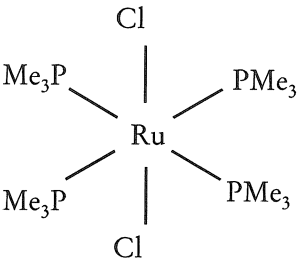

BINAP




R-BINAP-o S-BINAP-Rh(OAc)$_2$

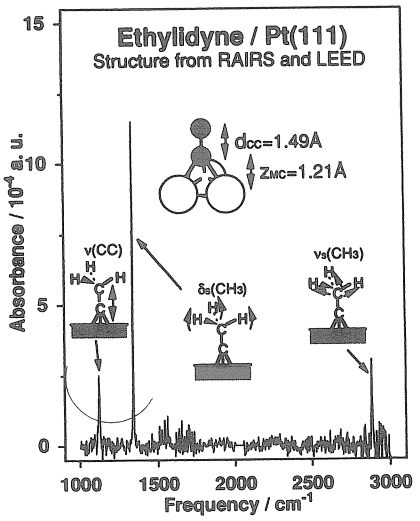
de fluidos supercríticos, fundamentalmente dióxido de carbono etileno. Los fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre las de los gases y las de los líquidos y los anteriores suelen ser disolventes excelentes de sustancias como el hidrógeno, el monóxido de carbono, las olefinas, etc. que participan activamente en gran número de procesos catalíticos. En este campo de la catálisis supercrítica, debo de nuevo hacer referencia a Noyori, el cual ha encontrado catalizadores basados en el elemento rutenio, que tienen una gran actividad en la reducción del dióxido de carbono por hidrógeno para dar derivados del ácido fórmico. La reducción directa a ácido fórmico es termodinámicamente desfavorable y se consigue llevar a cabo por formación, bien de una sal de amonio, bien formiato de metilo o dimetilformamida. La generación de esta última en condiciones supercríticas es, probablemente, una de las reacciones más eficaces que se han descrito en catálisis homogénea.




Por último, dentro de este campo de la química organometálica, sólo quisiera hacer mención a la síntesis, a veces catalítica como en los ejemplos ante-

FIGURA 3


Ethylidyne / Pt(111)
Structure from RAIRS and LEED
dCC=1.49Å
zMC=1.21Å
ν(CC)
δs(CH3)
νs(CH3)
Absorbance / 10⁻⁴ a.u.
15
10
5
0
1000
1500
2000
2500
3000
Frequency / cm⁻¹

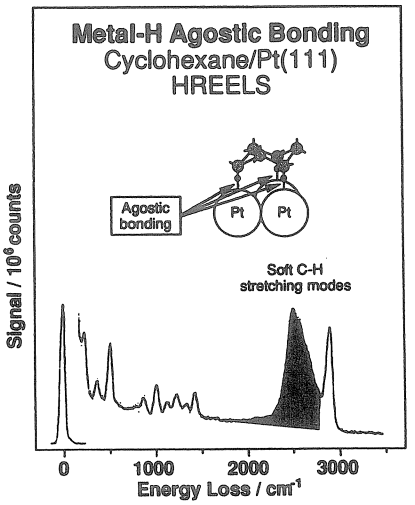
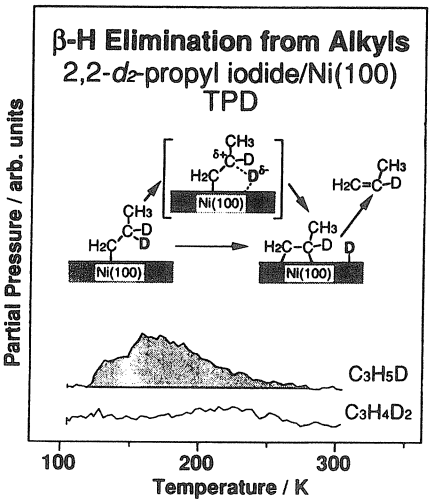

Metal-H Agostic Bonding
Cyclohexane/Pt(111)
HREELS
Agostic bonding
Pt
Pt
Soft C-H stretching modes
Signal / 10⁶ counts
0
1000
2000
3000
Energy Loss / cm⁻¹

FIGURA 3
(Continuació.)




Font: F. ZAERA, *Chem. Rev.*, 1995.

riores, en otros casos estequiométrica, de sustancias orgánicas mediante compuestos organometálicos, cuya importancia ha sido excelentemente resumida por Trost, en un artículo de revisión aparecido a finales del año 1995 (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*). Como ejemplo curioso, y me atrevería a decir espectacular de estas aplicaciones, quisiera referirme a la síntesis de una molécula orgánica relativamente compleja, la «fluvicina», en una reacción en muchas etapas, en la mayoría de las cuales se requiere un compuesto organometálico como catalizador: titanio, circonio, cobre, rutenio, níquel, molibdeno y paladio. Es realmente un ejemplo escogido pero demuestra la utilidad de los compuestos organometálicos en síntesis orgánica [(Hoveyda [*et al.*]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1995)].

El último de los campos al que quiero hacer referencia aunque con la brevedad obligada, es el que corresponde al estudio de los sólidos inorgánicos y de las superficies. La química inorgánica del estado sólido se ocupa del estudio de la preparación, de las propiedades y las aplicaciones de los sólidos inorgánicos, mientras que la química de superficies trata de analizar la naturaleza de las superficies, en lo que se refiere a su composición, a su estructura y, sobre todo, a sus aplicaciones catalíticas.

En los últimos diez o quince años, la química de las superficies ha experimentado un desarrollo impresionante gracias a la aplicación de técnicas de ca-

racterización superficial que permiten, de una forma muy precisa, determinar la naturaleza de las especies adsorbidas sobre las superficies inorgánicas.

La figura adjunta muestra tres ejemplos que ponen de manifiesto que las especies que se forman sobre las superficies son muy parecidas a las que participan en las reacciones moleculares basadas en los compuestos organometálicos. Por ejemplo, la representación de la izquierda resume la caracterización de un metilidino, es decir, de un carbino, por adsorción de etileno sobre Pt(111) mediante espectroscopia de infrarrojos de reflexión y adsorción y por difracción de electrones de baja energía. En el centro se recoge la adsorción de ciclohexano sobre Pt(111), que produce una interacción de tipo agóstico, que implica a un enlace C–H de la molécula del ciclohexano. Esta interacción se analizó mediante High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. Finalmente, la representación de la derecha contiene el seguimiento mediante desorción a temperatura programada, de un proceso de eliminación de un átomo

TABLA 1
*Algunos materiales recientes*

| *Material* | *Propiedad característica o posibles aplicaciones* |
|---|---|
| Sialon ($Si-Al-O_2-N_2$) | Cerámicas de alta temperatura |
| Granates (p. ej., $Sm_4Y_{2,6}Ga_{1,2}Fe_{3,8}O_{12}$) | Memorias de burbuja |
| $LnRh_4B_4$ (Ln<>tierras raras) | Superconductores reentrantes |
| Aluminosilicatos (zeolitas sintéticas) | Catalizadores (p. ej., metanol → gasolina) |
| Pirocloros (p. ej., $Pb_2Ru_{2-x}Pb_xO_{7-y}$) | Electrocatalizadores |
| $SrTiO_3$ | Fotoelectrodos |
| $TiO_3$ | Pigmento blanco |
| Polycetilenos (dopados *n*- y *p*-) | Baterías transparentes |
| Polímeros de diacetileno | Óptica no lineal |
| Cristales líquidos orgánicos | Pantallas |
| $YBa_2Cu_3O_7$ | Superconductores de alta temperatura |
| $Fe_{14}Nd_2B$ | Imanes permanentes |
| BN | Materiales duros |
| Metalofulerenos endoédricos | Por descubrir: superconductividad, catalizadores, trazadores radiactivos... |
| Nanomateriales (nanotubos de carbono) | Dispositivos ópticos, electrónicos y mecánicos... |

de hidrógeno en beta desde un alquilo superficial, en este caso sobre Ni(100). La reacción, bien conocida de los químicos organometálicos, produce un hidruro y una molécula de olefina.

En un artículo publicado en fechas recientes, Basolo identificó las siguientes líneas de trabajo como líneas de interés en química inorgánica en estado sólido: 1) Síntesis de superconductores de alta temperatura crítica. 2) La química de la coordinación en síntesis en estado sólido. 3) Metales sintéticos. 4) Síntesis de imanes moleculares. 5) Síntesis de materiales ópticos no lineales. La mayoría de estas aplicaciones se encuadra dentro de la ciencia de los materiales, una disciplina de desarrollo reciente, de gran importancia en la actualidad y que se encuentra en las fronteras de la física, de la química, tal vez incluso de la medicina, la biología y la geología.

Nuestro ilustre colega Alario (Alario, 1993) describe tres estrategias para la búsqueda de nuevos materiales: cambios de estructura a composición constante, cambios de composición manteniendo la estructura y, finalmente, procesos redox. Entre estos mencionaré la síntesis realizada por la firma Dupont del dióxido de cromo, un proceso de un valor económico altísimo puesto que esta sustancia se utiliza para la fabricación de cintas magnéticas en aparatos de vídeo, de audio y también en memoria de ordenadores.

Algunos de los nuevos materiales preparados en los últimos años siguiendo, una vez más, Alario, se recogen en la tabla adjunta.

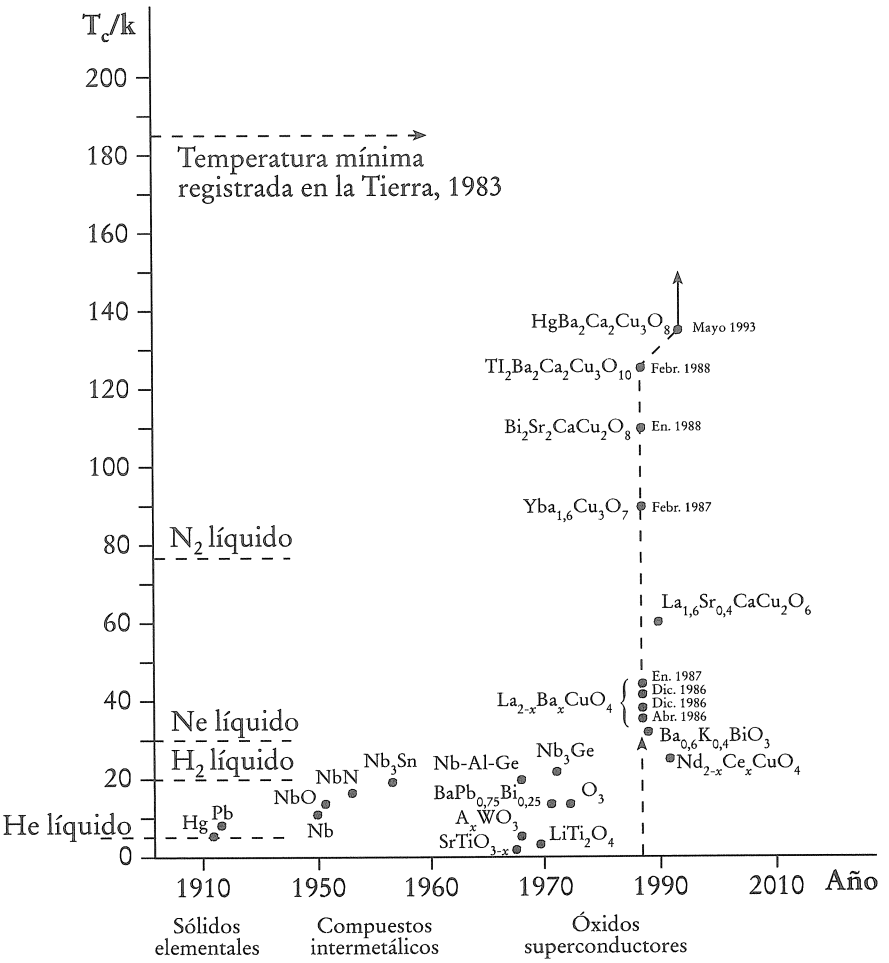
Pueden destacarse los superconductores de alta temperatura, los cristales líquidos, algunos materiales como las zeolitas, los metalofulerenos endoédricos, y los nanomateriales, especialmente los nanotubos de carbono.

Una de las áreas importantes en la química del estado sólido en la que los químicos inorgánicos han efectuado contribuciones de gran interés en los últimos años, es la que se ocupa del estudio teórico de las propiedades eléctricas y magnéticas de las superficies en general y de los sólidos inorgánicos en particular. En este campo, destacan de forma especial los trabajos de Hoffmann y de Goodenough. El primero [*Angew. Chem. Int. Ed. Ingl.* (1987); *Solids and Surfaces,* (1988)] ha estudiado la estructura electrónica del compuesto $ThCr_2Si_2$, prototipo de alrededor de doscientos sólidos inorgánicos de composición $AB_2X_2$. En estos sólidos inorgánicos, hay interacciones metal-metal, y también, en algunos casos, puede haber interacciones X–X; X es un elemento del grupo 14, del 15 ó, en raras ocasiones, del grupo 13; la existencia de enlace directo X–X en estos compuestos está relacionada con la naturaleza del átomo B, es decir, del átomo de metal de transición. Al comparar compuestos análogos en los que B = Fe, Co, Ni o Cu, se encuentra que en este sentido, es decir, desde el derivado de hierro al de cobre, se pasa desde una situación de no enlace (2,71 Å, X = Fe) a una situación de enlace fósforo-fósforo (2,25 Å, X = Cu). Hoffmann explica este hecho de una forma elegante y al mismo tiempo simple,

por referencia a la posición relativa del nivel antienlazante fósforo-fósforo respecto al nivel de Fermi del sistema.

Las zeolitas se vienen utilizando desde hace muchos años, bien como tamices moleculares o como intercambiadores de iones. Son compuestos de composición $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SIO_2)_y] \cdot mH_2O$, cuyas estructuras se basan en tetraedros $SiO_4$ con algunos átomos de silicio sustituidos por aluminio. Para preservar la electroneutralidad, se requiere la incorporación de un catión alca-

FIGURA 4



lino o de cationes más complejos. Las unidades tetraédricas se pueden acoplar y formar estructuras más complejas. Así, de la unión de veinticuatro tetraedros $SiO_4$ o $AlO_4$, resulta una estructura básica en forma de cesta que se conoce como la unidad de sodalita, que sirve de base a la estructura de la zeolita A, también llamada Linde A, o también de la faujasita o de la zeolita sintética X e Y. Estas zeolitas son excelentes catalizadores de muchos procesos que requieren catálisis ácida y encuentran importantísimas aplicaciones, de un valor económico altísimo, muchos millones de dólares por año, en la industria del petróleo. Entre los grupos de investigación más importantes en este campo figura el de nuestro ilustre colega Corma, quien en un artículo de revisión reciente (*Chem. Rev.*, 1995) ha discutido muchas de las aplicaciones de las zeolitas como catalizadores ácidos en reacciones que involucran a los hidrocarburos, entre las cuales podría por ejemplo mencionar las reacciones de isomerización del esqueleto de las parafinas, que son de enorme importancia para aumentar el índice de octanaje de las gasolinas, o las reacciones de alquilación de sustancias aromáticas.

Uno de los temas más atractivos de este campo es el estudio de los materiales superconductores. Aunque algunos de estos materiales se conocen desde comienzos de este siglo (1911), la verdadera revolución académica (muy probablemente con implicaciones tecnológicas, aún por confirmar) se produjo en 1986 cuando Bednorz y Müller publicaron un trabajo titulado «Posibles superconductores de alta temperatura crítica en el sistema Ba, La, Cu y O». Fue de tanta trascendencia que tan sólo un año después se les concedió el Premio Nobel de Física. En 1987, Chu y sus colaboradores encontraron el primer material superconductor con temperatura crítica superior al punto de ebullición del nitrógeno líquido; el material se conoce abreviadamente como YBaCuO por su composición o también, abreviadamente, como el 1,2,3, haciendo referencia a la estequiometría de los átomos de ytrio, de bario y de cobre ($YBa_2Cu_3O_7$).

La evolución en la temperatura crítica de los superconductores (figura adjunta) es realmente interesante.

Entre 1911, fecha en la que se descubrió el fenómeno, y casi 1980, la temperatura crítica aumentó escasamente 10 grados de la escala Celsius. Sin embargo, a partir de 1986, la subida ha sido en verdad espectacular, de modo que en la actualidad se conocen muchos materiales superconductores con temperatura crítica superior a la del nitrógeno líquido. Algunos de estos superconductores se utilizan ya para fabricar diversos prototipos: cables de potencia, e incluso parece existir en Japón un tren magnético con un recorrido de 5 ó 6 km. Está basado en materiales de esta clase que hacen que el tren levite muy ligeramente sobre el monoraíl. Curiosamente, la mayoría de los superconductores de alta temperatura crítica parecen estar constituidos por óxidos de cobre, hecho que todavía está sin explicar de forma completa.

Un descubrimiento vivido por la mayoría de los presentes, que ha causado sensación en la comunidad científica, ha sido el de los fulerenos, al que antes me referí de forma muy breve. Se trata, como también mencioné con anterioridad, de formas alotrópicas del carbono. Y fueron descubiertas hace tan sólo diez años, en 1986. Por los trabajos relacionados sobre este descubrimiento y sus estudios posteriores, Smalley, Curl y Kroto recibieron el Premio Nobel de Química, en 1996.

Hoy día se conocen numerosísimos compuestos de distintos fulerenos con los metales de transición. Algunos contienen a los átomos de los metales de transición en el exterior de la molécula del fulereno. Se han caracterizado, por ejemplo, compuestos de paladio y de platino en los que hay seis fragmentos $M(PR_3)_2$ dispuestos en una distribución octaédrica en torno a la molécula de $C_{60}$. Pero de todos estos compuestos que poseen átomos metálicos, los más interesantes son a mi juicio los que contienen a los átomos metálicos en el interior de la estructura del fulereno.

Los que se muestran en la figura son estructuras creadas mediante un ordenador de metalofulerenos endoédricos, es decir, fulerenos que encierran en el interior de la estructura de $C_{60}$, $C_{74}$, etcétera uno o más átomos metálicos. En la parte de la derecha se muestra la del fulereno $C_{82}$, con un átomo de lantano; en la de la izquierda aparece el $C_{82}$, con tres átomos de escandio y, al parecer, los estudios de resonancia paramagnética electrónica indican que los tres átomos de escandio forman un triángulo equilátero. Para una especie molecular de esta clase que contiene átomos de Sc casi libres y siendo el escandio un elemento fuertemente electropositivo, sería esperable una reactividad extrema (naturaleza pirofórica y gran facilidad de hidrólisis); la protección que ofrece la estructura del fulereno es tan grande que estos compuestos son manipulables en las condiciones ordinarias del laboratorio. Algunos de ellos tienen propiedades superconductoras, otros como los de gadolinio y algun otro elemento radioactivo se usan como trazadores y, en definitiva, cabe esperar aplicaciones muy variadas y de gran interés para estos materiales.

En cierto modo, relacionados con los fulerenos se encuentran los nanotubos de carbono. Son materiales nanoestructurados, es decir, materiales con tamaño de partícula del orden de los nanómetros, al menos en una de las tres dimensiones. Son sustancias fibrosas que están constituidas, igual que los fulerenos, por anillos de cinco o de seis átomos de carbono y, en la terminación de los tubos, como se ilustra en la parte superior de la figura adjunta, se encuentran anillos de cinco átomos de carbono que son especialmente activos en comparación con el resto del tubo y que pueden, por tanto, abrirse; la apertura de un nanotubo permite la introducción en el interior de un átomo metálico que posteriormente puede usarse como catalizador en determinados procesos.

Green ha puesto recientemente de manifiesto (*Nature*, 1994) que el trata-

FIGURA 6

*Algunas áreas de la química inorgánica moderna*

FÍSICA →

INGENIERÍA →

← QUÍMICA INORGÁNICA →

← QUÍMICA ORGÁNICA

← BIOQUÍMICA

Química de superficies

Fenómenos de adsorción superficial (p. ej., Ni[111]/CO·$H_2$, etc.)
*
Catálisis heterogénea
*
Estructura de las superficies
*
Corrosión metálica
*
Dispersión de metales

Técnicas espectroscópicas para el estudio de las superficies

Química inorgánica del estado sólido

Nuevas formas de los elementos, óxidos, haluros, etc. (aspectos sintéticos y estructurales)
*
Tecnología de semiconductores
*
*

Investigación sobre los metales
*
Nuevos materiales (cerámicos, etc.)
*
Pigmentos inorgánicos

Química inorgánica molecular

Fases de Zintl, heteropolianiones, etc. (p. ej., $Pb_9^{4-}$)
*
Moléculas inestables (p. ej., $Se{=}CH_2$, $H_2Si{=}CH_2$)
*
Materiales polimétricos (p. ej., compuestos P/N)

Química de la coordinación y organometálica

Catálisis homogénea (Sistemas modelo. Mecanismos, estructura, reactividad. Nuevas combinaciones de los elementos)
*
Síntesis orgánica mediante compuestos organometálicos
*
Polímeros que contienen átomos metálicos (almacenamiento de energía)
*
Materiales electrónicos (p. ej., compuestos de organogalio)
*
Química terapéutica (compuestos de Pt, Au, etc.)
*
Química bioinorgánica

[Adaptado de: W. A. Hermann, *Comments Inorg. Chem.* (1988)]

miento con ácido nítrico de un nanotubo provoca la apertura de estos extremos por los anillos de cinco miembros y ha demostrado además que, si el tratamiento con ácido nítrico se hace en presencia de una sal, por ejemplo nitrato de níquel, se introduce el níquel en el interior del nanotubo, pudiéndose transformar posteriormente por calcinación en óxido de níquel; de la misma forma, si el nanotubo se trata con ácido nítrico en presencia de nitrato de uranilo, se introduce uranio en el interior del nanotubo que en el proceso de calcinación da lugar a dióxido de uranio.

Llego así al final de mi exposición, pero no querría terminar ésta sin antes mostrarles una última figura, preparada a partir de un artículo de Herrmann aparecido hace algunos años. En este artículo, de un modo algo distinto al que yo he utilizado, se recogen, esencialmente, las mismas áreas de trabajo en química inorgánica. Esta visión alternativa tiene la ventaja de mostrar las regiones de interfase de la química inorgánica con otras disciplinas. Por un lado, la química inorgánica se encuentra en la frontera con la física y con algunas áreas o campos de la ingeniería (catálisis heterogénea, corrosión metálica...). De otro (química molecular) se halla en la interfase con la química orgánica, con la bioquímica y de un modo general con la biología y con la medicina. Es una creencia generalizada que, precisamente en estas zonas de interfase, en las zonas interdisciplinares, está el futuro de la química inorgánica. Es todo, muchas gracias por su atención.