

# VIDA CIENTÍFICA

La novena edición de la serie dedicada a los *Nuevos Materiales* con la que hemos comenzado siempre esta sección está dedicada a los catalizadores heterogéneos de alta especificidad. Estos nuevos catalizadores suelen ser sustancias sólidas que actúan aumentando la velocidad de reacción hacia un producto deseado entre los varios posibles. Los autores del trabajo, los profesores Guerrero y Asegdebe de la UNED y las investigadoras Rodríguez-Ramos y Bachiller del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, describen las etapas químicas de las reacciones catalizadas así como los parámetros que determinan su eficacia. Además, ponen en evidencia la necesidad de caracterizar cuidadosa y completamente los materiales y los mecanismos de reacción para establecer las bases científicas que permitan generar nuevos catalizadores.

En el apartado de *Colaboraciones* contamos con dos contribuciones relacionadas con la nueva titulación de Ciencias Ambientales, así como las tres ya tradicionales relacionadas con Física, Matemáticas y Química. A saber:

Una descripción del Protocolo de Kyoto, cuyo objetivo básico es la contención de los gases con efecto invernadero generados por la acción del hombre sobre la Tierra y cuyos efectos podrían estar cambiando los equilibrios climáticos de nuestro planeta hacia el calentamiento global. Además, el autor, el profesor Fabra de la Universidad Carlos III, plantea un plan de acción a nivel nacional, que implica a todas las administraciones públicas (central, autonómicas y municipales), para responsabilizar a todos en la consecución de los objetivos de Kyoto.

El segundo trabajo se refiere a Ecología, qué es, cómo ha ido evolucionando lo que entendemos por ecología, su relación con otras ciencias y, lo que es más importante, la importancia del papel que juega en el desarrollo sostenible de las sociedades. Con todo ello las profesoras Escolástico y Cabildo de la UNED ponen en evidencia la importancia de esta materia en el conjunto global de la titulación de Ciencias Ambientales.

En relación con la Física, el profesor García-Sanz presenta una descripción cualitativa de las grandes ideas introducidas por Albert Einstein hace ahora 100 años que dieron lugar a los grandes cambios que esta disciplina sufrió a lo largo de todo el siglo XX, y el Presi-

dente de la RSEF, Gerardo Delgado, describe el estado actual de la Física y los retos que los físicos tienen planteados para el futuro.

En el área de Matemáticas recogemos la conferencia que el profesor Vélez impartió con motivo de la celebración de San Alberto Magno el pasado 15 de noviembre de 2004 y que estuvo dedicada al movimiento browniano. La interpretación de este fenómeno fue una de las grandes aportaciones de Einstein de 1905, que también ha sido comentada en la colaboración anteriormente mencionada, pero aparece aquí de forma mucho más rigurosa y exhaustiva.

Y, por último, la colaboración en Química se debe a las profesoras López-García y Santa María. Nos describen las aplicaciones de la Resonancia Magnética Nuclear dentro del campo del Estado Sólido de alta resolución, técnica que permite el conocimiento profundo de la estructura molecular y de la dinámica en sólidos.

Continuamos con los apartados dedicados a *Novedades científicas*, *Semblanzas de los Premios Nobel de 2004* y *Efemérides*, apartados que cuentan con nuevos colaboradores, tanto de la UNED como de otras instituciones. A todos ellos les agradecemos el tiempo que han dedicado a difundir estos temas entre nuestros lectores.

Y, por último, en el apartado *Las mujeres y la Ciencia*, la profesora Magallón, de la Universidad de Zaragoza, nos presenta el papel que jugaron algunas mujeres que se aproximaron a las ciencias experimentales en España en el primer tercio del siglo XX, uniéndose así a la corriente europea y norteamericana de incorporación de las mujeres a la ciencia. Estas mujeres desarrollaron una actividad que por entonces no era considerada adecuada para las personas de su sexo. Sin embargo, la guerra civil y, en algunos casos, el matrimonio, quebró la trayectoria científica de la mayoría de ellas. Sus nombres son prácticamente desconocidos para la mayor parte de las generaciones posteriores, a pesar de que estuvieron trabajando en los laboratorios más avanzados del mundo en aquella época, con investigadores de prestigio reconocido internacionalmente y de haber introducido técnicas innovadoras en nuestro país. Desde aquí, nuestro homenaje a estas pioneras españolas de las ciencias.

## NUEVOS MATERIALES

### Catalizadores heterogéneos de alta especificidad

#### INTRODUCCIÓN

Un catalizador es una sustancia que origina un aumento en la velo-

cidad con que una reacción química tiene lugar. Es decir es un acelerador de la reacción. Un catalizador heterogéneo normalmente es un sólido

sobre el que reaccionan las moléculas de reactivos, bien sean en estado físico de gas o disueltas. Las etapas químicas de las reacciones catalizadas por sólidos son fundamentalmente tres: quimisorción de los re-

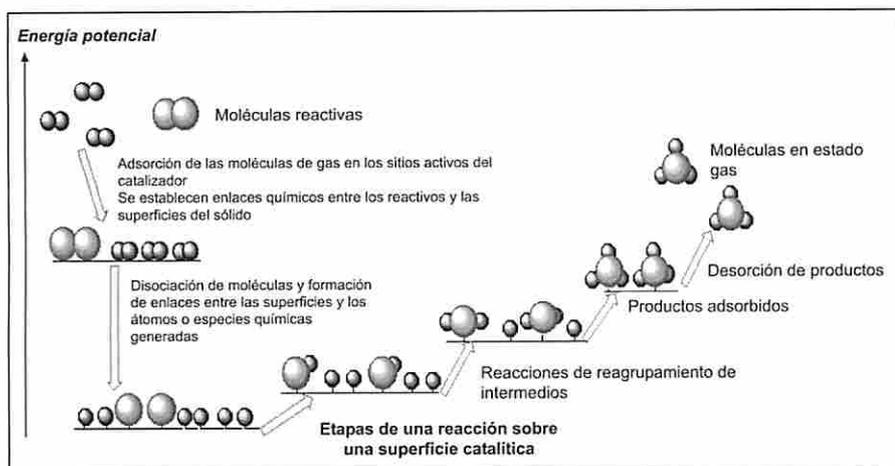


Figura 1. Esquema de una reacción química catalizada en la superficie de un sólido.

activos, reacción de los intermedios en la superficie del catalizador y desorción de los productos [1]. Su forma de funcionamiento puede esquematizarse como se muestra en la Figura 1. Dentro de las funciones de un catalizador heterogéneo hay dos tipos de parámetros que determinan su eficacia. Éstos son la actividad catalítica específica, es decir el número de veces por unidad de tiempo que un conjunto de centros activos superficiales es capaz de actuar en la reacción transformando a las moléculas de reactivos, y la selectividad. Esta última nos indica la habilidad que tiene dicho catalizador para realizar una sola de las posibles reacciones que podrían darse entre las moléculas de reactivos, o sea para dar un solo producto de entre los varios posibles. En este sentido nosotros trataremos aquí, bajo el epígrafe de especificidad, de la capacidad que un catalizador sólido presenta para dirigir una reacción hacia un producto deseado, con un suficiente aumento en la velocidad de reacción. Fundamentalmente lo que vamos a tratar es de dar varios ejemplos de nuevos materiales catalíticos, bien sea por su interés aplicado, bien por la relevancia científica de las etapas químicas que ocurren en sus superficies.

Actualmente uno de los principales retos de la industria química, tanto por la necesidad de reducir los costes de producción como para evitar problemas de contaminación, está en el diseño y desarrollo de

procesos más limpios, que eviten la utilización de reactivos tóxicos y peligrosos, que generen menos desechos y que requieran un menor consumo de energía y de materias primas. Esto es especialmente importante en la manufactura de los compuestos denominados "fine chemicals", que tienen un alto valor añadido y suelen ser intermedios en procesos de síntesis más complejos. Suelen ser moléculas complejas, polifuncionales y, en general, de limitada estabilidad térmica y baja volatilidad. Desde el punto de vista industrial son productos de un precio superior a 10 euros por kilogramo y con un volumen de producción pequeño, de unas 10.000 Toneladas al año a escala mundial. Comparando por ejemplo con la industria del refino del petróleo, como puede verse en la Tabla 1, la producción de residuos y materiales de desecho por cada kilogramo de producto de la química fina es de hasta mil veces superior. La razón de esto es que tradicionalmente este tipo de

síntesis se ha realizado empleando los métodos convencionales de la química orgánica. Es decir, se llevan a cabo las síntesis en múltiples pasos, y utilizando reactivos en concentraciones estequiométricas, como son el dicromato potásico o permanganatos en oxidaciones; los metales (Zn, Fe, Mg) e hidruros metálicos ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ) en reducciones e hidrogenaciones; los ácidos de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) y los inorgánicos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF) en alquilaciones y acilaciones. La catálisis heterogénea ha supuesto dentro de este campo de la síntesis de "fine chemicals" un gran avance como complemento e incluso substituyendo a otros procesos. Un gran número de síntesis se realizan en la actualidad utilizando un catalizador en alguno de sus pasos. Además, hay que destacar otras dos ventajas que aportan los catalizadores: que facilitan la obtención de intermedios no disponibles por los métodos de síntesis convencionales, y que con ellos es posible sintetizar moléculas quirales ópticamente puras. Este último aspecto ha sido potenciado en los últimos años, por ejemplo para las industrias farmacéutica, de fragancias o agroquímica, debido a las diferentes propiedades y efectos que los distintos enantiómeros pueden tener. Como consecuencia de las aplicaciones de los catalizadores heterogéneos, se considera que estos materiales van a desempeñar un papel fundamental en el desarrollo de una industria química sostenible y en la resolución de algunos problemas medioambientales de contaminación con compuestos químicos.

Tabla 1. Comparación de la cantidad de residuos producidos en distintas industrias [2]

Industria	N.º de pasos de síntesis	Productos (toneladas por año)	kg desechos/kg productos
Refino	1-2	$10^6 - 10^8$	< 0,1
Química Pesada	1-5	$10^4 - 10^6$	1 - 5
Química Fina	5-10	$10^2 - 10^4$	5 - 50
Farmacéutica	>10	$10 - 10^3$	25 - 100

Para que un proceso catalítico sea considerado efectivo y aceptable, económicamente y desde el punto de vista medioambiental, se le exige que cumpla ciertos requisitos. Por una parte, los que se aplican a cualquier proceso industrial, como son: (1) la producción del compuesto con la calidad deseada y con mínimas cantidades de productos secundarios o de desecho; (2) debe ser limpio y energéticamente eficiente; (3) ampliamente aplicable y de implantación relativamente rápida; y (4) deben obtenerse beneficios a corto plazo. Por otra parte, criterios adicionales se aplican más concretamente al propio catalizador, puesto que su especificidad esta estrechamente ligada al rendimiento del proceso en su conjunto, estos son:

- Obtención del producto de interés con un alto rendimiento, lo que implica velocidades de reacción y selectividades muy altas.
- Estabilidad de su comportamiento en cuanto a mantener los valores de rendimiento del producto y, además, por no verse afectado por posibles contaminantes del proceso.
- Propiedades mecánicas favorables que permitan su separación.

Parece necesaria, por tanto una optimización, para cada reacción

catalítica, lo que implica el estudio de las propiedades del catalizador y de otras variables que influyen en su actuación desde la preparación hasta su estabilidad en las condiciones de reacción. Para ello se ponen en juego cooperativamente diferentes disciplinas, como la química inorgánica, la química-física y/o la ingeniería de la reacción, que contribuyen a la hora de diseñar, seleccionar y estudiar el proceso catalítico global. En la Figura 2 se muestra cómo son aplicadas algunas de estas disciplinas a lo largo del diseño de un nuevo material catalítico.

La selectividad es uno de los principales parámetros a controlar a la hora de aplicar un nuevo método catalítico. Para compuestos relativamente simples, es decir, los obtenidos en pasos iniciales de una síntesis completa, la aplicación de sistemas suficientemente conocidos suele dar buenos resultados. Sin embargo, la situación se complica cuando los reactivos son más complejos estéricamente y/o están muy funcionalizados. En estos casos son necesarias nuevas y más específicas soluciones. Pero, dada la corta vida de los productos en la industria de la química fina y a la gran diversidad de productos necesarios, parece que no se justifica el gran esfuerzo que supone diseñar un proceso catalítico

específico para cada reacción. Así que los estudios se orientan a diseñar conceptos y materiales aplicables a grupos de reactivos que tengan estructuras similares, por ejemplo aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados,  $\alpha$ - y  $\beta$ -cetoésteres, etc.

Inicialmente, debido a que la mayoría de estos procesos se llevan a cabo en fase líquida, se intentaron aplicar catalizadores homogéneos, fundamentalmente del tipo complejos organometálicos. De hecho, existen algunos procesos industriales importantes en los que una de las reacciones clave se lleva a cabo con catalizadores homogéneos. Entre ellos podemos destacar la hidrogenación de intermedios en la síntesis de la L-DOPA o en la síntesis del S-Naproxen, fármacos anti-Parkinson y anti-inflamatorio respectivamente; o una reacción de isomerización en la síntesis del (-)-mentol, todos ellos con complejos de Rh. Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos presenta ciertos problemas: su alto precio, tanto del metal noble como de los ligandos, y sobre todo la dificultad en su posterior recuperación y reciclado, prerequisites esenciales desde el punto de vista medioambiental y de pureza del producto. Además, otro problema es que solo unos pocos ligandos, los más comunes, están disponibles para aplicaciones a gran escala, principalmente porque no se ha desarrollado la tecnología adecuada para su producción. La alternativa más importante a los problemas del uso de los complejos metálicos es su sustitución por sistemas heterogéneos. Como se ha indicado más arriba, los catalizadores heterogéneos son sustancias que, como cualquier catalizador, aumentan la velocidad de reacción para alcanzar el equilibrio de reacción, sin consumirse en la reacción. Lo que caracteriza a los catalizadores heterogéneos es que el substrato y el catalizador se encuentran en dos fases diferentes. La situación más corriente es aquella en la que el catalizador es sólido y los reactivos son gases y/o líquidos, por lo que la reacción tiene lugar en la interfase

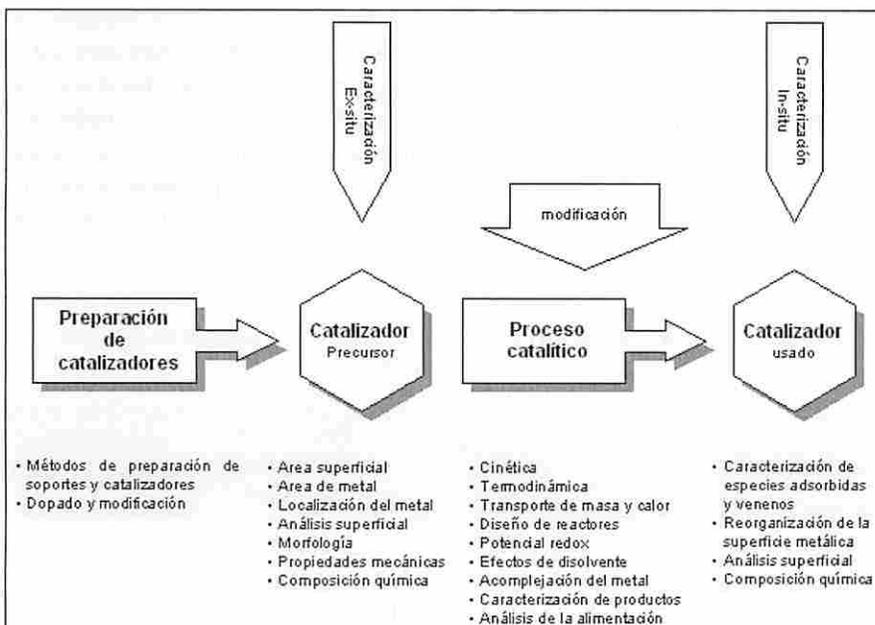


Figura 2. Aplicación de herramientas de diferentes disciplinas en el estudio de materiales catalíticos.

gas/sólido o líquido/sólido. El uso de catalizadores heterogéneos en procesos en fase líquida permite su fácil recuperación (por decantación o simple filtrado), la posibilidad de su posterior regeneración, su reutilización o reciclado y, en general, poder llevar a cabo los procesos en continuo. Todo esto finalmente lleva a la reducción del impacto medioambiental, y a minimizar la contaminación en los productos debida al catalizador, lo que es muy importante en el caso de la industria farmacéutica, ya que restos de metales, posiblemente tóxicos, en un medicamento suponen un gran riesgo para la salud del paciente.

Una manera general de clasificar los procesos de síntesis es atendiendo al tipo de reacción que se lleva a cabo y así encontramos procesos de: hidrogenación, oxidación, formación de enlaces C-C, hidroformilación, etc. A continuación, aunque haremos referencia brevemente a algunas de ellas, nos centraremos más en las reacciones de hidrogenación, ya que prácticamente en cualquier proceso industrial alguna de las etapas es una hidrogenación. Además, los aspectos generales de estas reacciones se pueden extender o generalizar a los otros tipos.

## REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

La hidrogenación catalítica en fase heterogénea de diferentes grupos funcionales es una de las principales aplicaciones, y de las más comunes, para la catálisis en general, ya que son pasos intermedios en la síntesis de "fine chemicals" (aromas, perfumes...) y fármacos [3]. La práctica establecida hasta el momento era usar catalizadores comerciales "standard" sin una optimización previa de los mismos, ya que se consideraban reacciones muy bien conocidas de las que poca información adicional o mejoras se podían obtener [4]. Sin embargo, se ha comprobado que la actividad y la selectividad se ven influidas por variables muy diferentes y que las

condiciones óptimas para la reducción de un sustrato no son adecuadas o efectivas en la hidrogenación de otro compuesto de características similares. Desde este punto de vista resulta interesante el desarrollo de nuevos catalizadores y el análisis de todos los parámetros que afectan a las reacciones de hidrogenación selectiva. Seguidamente desarrollaremos algunos de los aspectos más característicos e interesantes de las reacciones de hidrogenación. Finalmente, describiremos ciertas particularidades dependiendo del tipo de reacción de hidrogenación estudiada. Éstas se clasifican en función del tipo de selectividad que se busca, ya que hemos visto que éste es uno de los parámetros que define la eficiencia de un catalizador. Así, distinguimos reacciones,

- con selectividad química, en las que se da una reacción competitiva entre diferentes grupos funcionales presentes en una misma molécula.
- regioselectivas, cuando en una molécula que presenta dos o más grupos funcionales idénticos reacciona preferentemente uno de ellos. También podría aplicarse a sistemas conjugados de dobles enlaces de diferentes grupos funcionales.
- estéreo y enantioselectivas, dependiendo de la reactividad del grupo o grupos funcionales que se hidrogenan, de la orientación del reactivo y de la disposición espacial final alrededor del centro que reacciona.

### Aspectos generales

En general, la especificidad en las reacciones de hidrogenación depende de un gran número de factores y los mecanismos de las reacciones superficiales no suelen ser bien conocidos. Por tanto, la elección de un sistema catalítico y de las condiciones de la reacción, para una aplicación determinada, se basan en la combinación de estudios teóricos, del análisis de la literatura y de co-

rrelaciones empíricas. De alguna manera, resulta necesario tener presentes estos conocimientos, y estar familiarizado con ellos y con determinados conceptos y parámetros, para que en su conjunto sirvan de guía al diseñar nuevos sistemas mejorados.

## 1. El catalizador

En algunas ocasiones los metales son utilizados en forma de polvos finos ó láminas, del tipo  $PtO_2$ , negro de Pd o de Pt, Ni-Raney. Pero normalmente los catalizadores heterogéneos utilizados en estos procesos constan de un metal que esta dispersado sobre la superficie de un soporte inerte. De esta manera se consigue que la mayoría de los átomos metálicos, es decir los sitios activos en la reacción, estén expuestos en la superficie del catalizador y por tanto sean accesibles por el reactivo.

La elección del metal activo es fundamental y depende primeramente de la naturaleza del grupo funcional a hidrogenar. Cada metal posee una selectividad intrínseca puesto que tiene unas propiedades electrónicas y estructurales determinadas, que influyen en la adsorción/desorción de los reactivos y productos, que finalmente es lo que controla la selectividad. En la Tabla 2 se presentan algunos de los grupos funcionales más comunes en orden decreciente de reactividad frente a la hidrogenación y las condiciones más favorables para llevar a cabo la hidrogenación. Estos comportamientos no están explicados completamente, pero los estudios teóricos que se han llevado a cabo en los últimos años de alguna manera empiezan a aclarar a qué se deben estas diferencias. Parece que la actividad de un metal está relacionada con sus orbitales atómicos-*d*, que aceptan los electrones cedidos por la molécula a hidrogenar durante su adsorción. Un número adecuado de vacantes en estos orbitales, como se da para los elementos del Grupo VIII, favorecerá una adsorción ni muy débil ni muy fuerte, y como

consecuencia la molécula podrá ser hidrogenada.

El tamaño y la morfología de las partículas metálicas son también determinantes. Cuanto más pequeñas son las partículas metálicas, la actividad es en principio mayor, puesto que hay un mayor número de especies en superficie. Pero además, en este caso las partículas tienen un carácter electrón-deficiente que puede aumentar la fuerza de enlace de la molécula o del grupo funcional a hidrogenar, como de un enlace C=C por ejemplo. La selectividad puede verse también afectada, ya que cuanto más pequeñas son las partículas la posibilidad de fuertes interacciones entre metal y soporte es mayor, lo cual alteraría igualmente las propiedades electrónicas del elemento. Por otra parte, se ha sugerido que el tipo de caras expuestas por el cristal del metal o la forma de las partículas metálicas pueden afectar estéricamente al modo de adsorción

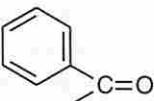
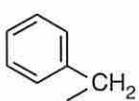
de las moléculas, que de una manera indirecta viene dictado por el tipo de sustituyentes que éstas tienen. Todos estos efectos, que pueden ser aditivos, son originados finalmente por el método de preparación del catalizador, la elección del precursor metálico, la activación previa del catalizador, etc.

En cuanto al soporte, éste suele ser un material poroso de alta área superficial, que ayuda a estabilizar la fase activa, es decir el metal, y que además no suele ser activo en la reacción. Está ampliamente establecido que la elección de un soporte u otro para dispersar el metal altera tanto la actividad como la selectividad de las reacciones de hidrogenación. Estas variaciones en actividad y selectividad pueden explicarse por las diferentes interacciones metal-soporte. Estas interacciones pueden modificar tanto las propiedades estructurales del metal, morfología y tamaño de las partículas del metal,

como las propiedades electrónicas, y por tanto el modo de adsorción de las moléculas, que como ya hemos comentado, es el que finalmente determina la selectividad. Los materiales más utilizados son alúmina, sílice, zeolitas o carbón activo, este último debido a su bajo coste, inercia química y alta área superficial [5].

Las propiedades electrónicas han sido estudiadas con soportes de tipo carbonoso. El grafito, utilizado como soporte en catalizadores de metales del grupo VIII, da resultados diferentes en cuanto a actividades y selectividades en comparación con un carbón activo [6]. Parece aceptado que el grafito actúa como un macroligando, donando electrones desde su banda de conducción hacia las partículas metálicas, que se sitúan en los bordes y aristas de las láminas grafiticas. Al aumentar la densidad de carga de la partícula metálica, la probabilidad de hidro-

Tabla 2. Condiciones de reacción favorables para la hidrogenación de diferentes grupos funcionales [4]

Grupo	Producto	Catalizador	Condiciones de reacción
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	$\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Pd	Temp. ambiente, presión 1 atm baja relación catalizador/reactivo catalizador desactivado
$\text{C=C—C=C}$	$\begin{array}{c} \text{—C—C=C—C—} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Pd	Temp. ambiente, 1 atm
$\text{C=C—C=C}$	$\begin{array}{c} \text{C=C—C—C—} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Pd	Temp. ambiente, 1 atm baja relación catalizador/reactivo catalizador desactivado
$\text{—NO}_2$	$\text{—NH}_2$	Pt, Pd, Rh	Temp. ambiente, 1 atm
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \text{H} \quad \diagdown \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	Pd, Ni	Temp. ambiente, 1 atm
$\text{—C}\equiv\text{N}$	$\text{—CH}_2\text{NH}_2$	Ni Raney Co Raney	Temp. ambiente, 1-4 atm Temp. ambiente, 1-4 atm
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \text{H} \quad \diagdown \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{N—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	Pt, Pd	Temp. ambiente, 1-4 atm
		Pd	Temp. ambiente, 1-4 atm
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—OH} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Pt, Rh Ru	Temp. ambiente, 2-4 atm Temp. ambiente, 1-3 atm, H <sub>2</sub> O
Aromáticos y heterocíclicos	 X=C,N,O	Rh Ni Raney Ru	Temp. ambiente, 2-4 atm 100-120°C, 100 atm 150°C, 100 atm
$\text{—CO}_2\text{H(R)}$	$\text{—CH}_2\text{OH}$	Ru, CuCrO	Temperatura y presión altas
$\text{—CO}_2\text{NR}_2$	$\text{—CH}_2\text{NR}_2$	Ru, CuCrO	Temperatura y presión altas

genación de un enlace C=C es menor. Además, en este tipo de materiales la presencia de grupos superficiales oxigenados puede tener un efecto positivo en la actividad y selectividad al influir en la morfología de la partícula formada durante el tratamiento de activación del catalizador.

Efectos de tipo estérico son claros en los catalizadores de metales nobles soportados sobre zeolitas. En principio los poros deberían ser lo suficientemente grandes para que las moléculas puedan difundir sin problema dentro de la estructura del soporte y llegar hasta el centro activo [7]. Sin embargo, dependiendo del tamaño de la molécula a hidrogenar y del de los productos, el transporte hacia al interior o exterior del catalizador puede verse afectado, dando lugar a la denominada selectividad de forma. La estructura microporosa también puede controlar el modo de adsorción del sustrato y favorecer la hidrogenación de un determinado grupo funcional, con una determinada disposición espacial, y dando por tanto selectividades diferentes a las obtenidas con materiales mesoporosos. Cuando el metal se encuentra encapsulado dentro de las cavidades tridimensionales de la zeolita las limitaciones de masa o calor pueden afectar a la actividad. En el caso de reacciones sucesivas en las que el producto primario es susceptible de ser hidrogenado, el encapsulamiento del metal en un micro o mesoporo favorecerá las hidrogenaciones sucesivas, debido a que el tiempo de contacto del producto primario con el catalizador aumenta.

Tampoco hay que olvidar que aunque los soportes son considerados como inertes, en ciertas ocasiones debido a sus propiedades superficiales (acidez o basicidad, cargas, etc), y dependiendo de las condiciones de la reacción, pueden interactuar con los reactivos y dar lugar a reacciones paralelas o secundarias, haciendo que el sistema en su conjunto sea menos selectivo. Por otra parte y a nivel de estudios fundamentales, se están aplicando nuevos

materiales sintetizados que presentan propiedades muy características, como son las estructuras mesoporosas tipo MCM-41, o los nanotubos y nanofibras de carbón, sobre los cuales trataremos más adelante.

Otra alternativa para mejorar las propiedades del catalizador es emplear modificadores que pueden actuar como inhibidores o como promotores. Pueden añadirse *ex-situ*, es decir formarían parte de la formulación del catalizador, o pueden adicionarse durante la reacción. El efecto de los promotores tanto en la actividad como en la selectividad del catalizador se atribuye en general a dos factores: pueden modificar de alguna manera las propiedades electrónicas del metal debido a transferencias electrónicas; y pueden diluir, reorganizar o redistribuir los átomos del metal sobre el soporte, incluso bloqueando ciertos centros activos superficiales. También es posible que influyan sobre la adsorción de la molécula reactiva, de tal forma que ésta se produzca a través de un grupo funcional en concreto.

## 2. Condiciones y medio de reacción

La selectividad de las reacciones de hidrogenación puede estar influenciada por las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción. Entre ellas están la temperatura y la disponibilidad de hidrógeno reactivo. La temperatura influye básicamente en el equilibrio de adsorción-desorción de los reactivos y productos y en la velocidad de la reacción en la superficie del catalizador. En cuanto al hidrógeno, los cambios en la concentración de H<sub>2</sub> en la superficie del metal pueden afectar tanto a la actividad como a la selectividad. El hidrógeno disponible está principalmente controlado por la solubilidad del gas en el disolvente, influyendo también la eficiencia de la agitación y la presión parcial de gas. En este último caso, una mayor presión supone una mayor concentración de H<sub>2</sub> en la diso-

lución, que si no existen problemas de difusión accederá a la superficie del catalizador. La elección del disolvente es pues fundamental a la hora de estudiar un proceso catalítico en fase líquida. Primero, hay que considerar que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas y que un aumento en la temperatura de reacción, como hemos indicado, podría afectar finalmente a la selectividad de la reacción, por ejemplo favoreciendo la hidrogenación total en un enlace C=C. Así que la función básica del disolvente es ayudar a mantener la temperatura de la reacción. Sin embargo, por otra parte, influye en los equilibrios de adsorción/desorción de reactivos y productos, y puede competir con ellos adsorbiéndose sobre el catalizador, dando lugar a impedimentos de tipo estérico que controlen la selectividad.

### Hidrogenación selectiva de moléculas orgánicas polifuncionales: selectividad química

Las reacciones de hidrogenación con selectividad química, en las que un grupo funcional de la molécula es hidrogenado preferentemente con respecto de otro grupo potencialmente hidrogenable (y también presente en la molécula) son muy comunes en la síntesis orgánica. La selectividad de la reacción dependerá enormemente del tipo de los grupos funcionales presentes en el sustrato. Para elegir las mejores condiciones de reacción en la hidrogenación de la molécula polifuncional y comprender su mecanismo de reacción parece conveniente conocer algo más sobre las reacciones de hidrogenación de los grupos individualmente. Cuando los grupos tienen reactividades muy diferentes, es decir están alejados dentro de la Tabla 2, la hidrogenación del más reactivo es preferente. Además del tipo de función química, los sustituyentes y la posición relativa de los grupos funcionales dentro de la molécula orgánica afectan a la selecti-

vidad. Así, en el caso de grupos carbonilos conjugados con un doble enlace, la hidrogenación del enlace C=C resulta más fácil que la del enlace C=O. En cambio, si el doble enlace no está conjugado, la hidrogenación relativa del grupo carbonilo es algo más sencilla, pero no preferente a la hidrogenación del enlace C=C.

### Hidrogenaciones regioselectivas

Ejemplos típicos de hidrogenaciones regioselectivas son las hidrogenaciones de enlaces C=C en dienos conjugados, polienos y derivados. Si el enlace es terminal, éste es preferentemente hidrogenado en comparación con otro más sustituido. Como se ve en la Tabla 2 la hidrogenación de enlaces C=C se consigue prácticamente con cualquier metal, pero se puede establecer un orden de facilidad de reducción entre ellos, basándose en la facilidad de adsorción del enlace olefínico, siendo  $\text{Pd} \geq \text{Rh} \geq \text{Pt} \geq \text{Ni} \gg \text{Ru}$ . La elección de un metal u otro depende en parte del mecanismo y reacciones secundarias que se den, como la isomerización o la hidrólisis de otro grupo. En cualquier caso, siempre hay que tener presente que el tamaño y el número de sustituyentes presentes afectan también al modo de adsorción de la molécula. Un aspecto muy importante es que en el mecanismo de reacción intervienen especies semihidrogenadas, que pueden dar lugar finalmente a la hidrogenación total o a la deshidrogenación e isomerización *cis-trans* del enlace C=C. Esta migración del doble enlace parece depender de varios factores. En el caso de bajas concentraciones de  $\text{H}_2$  disponibles, debido a limitaciones en el transporte del mismo, se favorece la isomerización, ya que el tiempo de vida de la especie semihidrogenada es suficientemente grande para dar dicha isomerización. Se ha visto que el dieno se adsorbe más fuerte que el monoeno de la hidrogenación parcial, lo cual indica que con una concentración adecuada del dieno

se obtiene una máxima selectividad del monoeno porque lo desplaza de la superficie del catalizador. Los alquenos se adsorben de forma asociativa sobre las superficies metálicas de dos formas: a través de un enlace di- $\sigma$  de la molécula y dos átomos metálicos, o a través de un enlace  $\pi$  uniéndose a un solo átomo metálico. Sin embargo, se especula también con la existencia de una adsorción inicial muy fuerte y disociativa, para formar especies acetilénicas, sobre las que se adsorbería una segunda capa de la olefina. Sería pues esta etapa de quimisorción de los reactivos la que controlaría la cinética de reacción de una poliolefina (o de un alquino) cuando se pretende hidrogenar parcialmente para obtener la monoolefina.

También el tipo de soporte empleado en la preparación del catalizador influye, estando la isomerización más favorecida en soportes ácidos que presentan sitios ácidos de Lewis, como  $\text{Al}^{3+}$  en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además, en el caso de los metales más activos, especialmente sobre Rh y Pd, el uso de venenos controla la selectividad favoreciendo la monohidrogenación de enlaces que de otra manera están inhibidos.

Una de las reacciones fundamentales dentro de la química fina es la hidrogenación de aldehídos y cetonas con un doble enlace conjugado, los aldehídos y cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados. Es una reacción que puede clasificarse dentro de las reacciones con selectividad química, por tener dos grupos funcionales diferentes, pero también regioselectivas, por es-

tar los grupos conjugados y por la disposición espacial de sus sustituyentes. Esta reducción es importante desde el punto de vista industrial porque los productos son intermedios de rutas de síntesis más complejas, y en ocasiones son utilizados ellos mismos como perfumes, fragancias, aromatizantes, saborizantes, etc. Y ya que lo que le da a un perfume su valor es la ausencia de otras moléculas, la obtención de los productos con una gran selectividad es fundamental. Los compuestos más estudiados son el prenal, el citral, el cinamaldehído, que por hidrogenación dan lugar a prenilol, geraniol, citronelal y citronelol; y cinamilalcohol, respectivamente (Figura 3). Pero su estudio es también interesante desde el punto de vista científico y académico por ser moléculas polifuncionales que tienen grupos de diferente reactividad y por la gran variedad de posibles caminos de reacción que hay que controlar con el diseño del catalizador. Este último aspecto hace que estas reacciones puedan ser tomadas como modelo, ayudando a relacionar en principio la selectividad con la estructura superficial del catalizador heterogéneo.

El esquema general de la reacción de hidrogenación de este tipo de moléculas, que se muestra en la Figura 4 para el caso de aldehídos, nos indica que se pueden formar diversos productos dependiendo del modo de adsorción de la molécula. Una adsorción 1,2 daría lugar al alcohol insaturado (UOL), mientras que una adsorción 3,4 daría lugar al

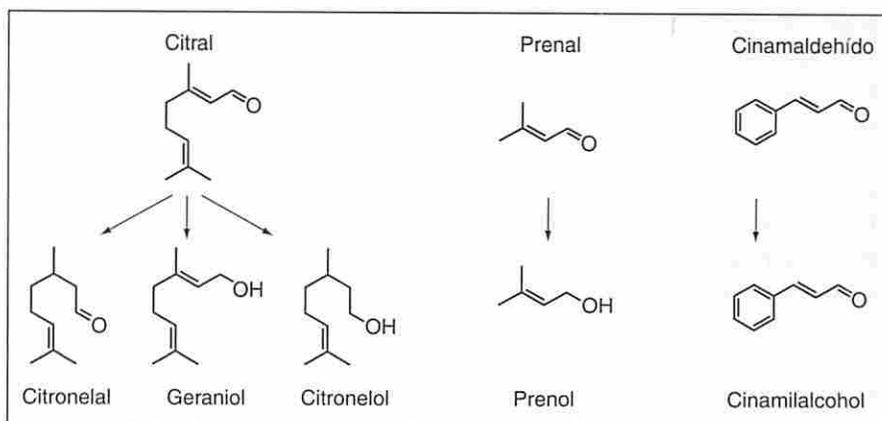


Figura 3. Aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados y productos de su hidrogenación.

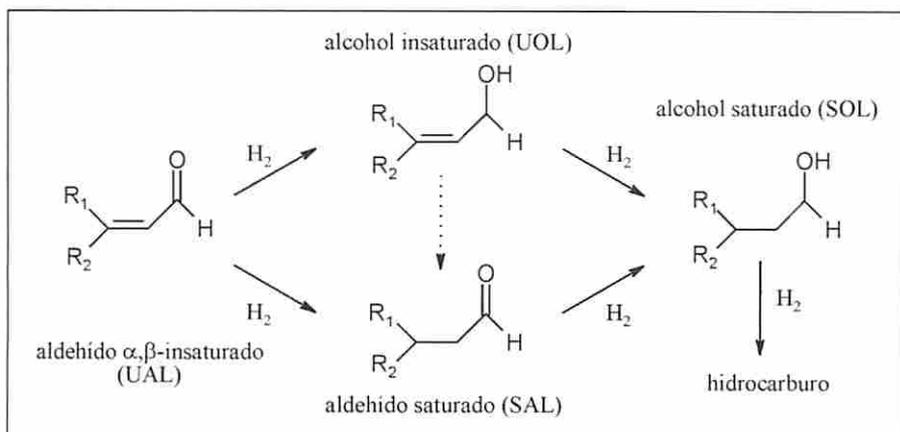


Figura 4. Esquema de la reacción de hidrogenación de aldehídos  $\alpha, \beta$ -insaturados.

aldehído saturado (SAL). Este producto primario también se puede obtener si la molécula se adsorbe 1,4 dando lugar al enol, que isomeriza y finalmente forma el aldehído saturado. Por posterior hidrogenación de éstos se forman el alcohol saturado (SOL) y, por último, el hidrocarburo.

La hidrogenación del enlace C=C es termodinámicamente más favorable que la del enlace carbonílico, ya que la energía libre de su hidrogenación es unas 10 kcal·mol<sup>-1</sup> mayor. Por lo tanto, se obtiene como producto mayoritario el aldehído saturado. En el caso de las cetonas, la hidrogenación del enlace carbonilo está incluso más inhibida, debido a los impedimentos de tipo estérico en la adsorción. Para la obtención del alcohol insaturado, que es el producto de interés, por hidrogenación preferencial del grupo carbonílico, se han desarrollado diversas estrategias que controlan el modo de adsorción de los componentes y las constantes de velocidad de las dos reacciones competitivas.

En cuanto a los metales empleados, los catalizadores utilizados en las reacciones de hidrogenación de aldehídos  $\alpha, \beta$ -insaturados se basan principalmente en metales del grupo VIII. Un orden relativo en cuanto a la selectividad a alcohol insaturado sería de mayor a menor: Ir > Pt > Ru > Rh > Pd, Ni. Esto se cumple tanto para la hidrogenación de cinamaldehído como de crotonaldehído. Sin embargo, la elección de uno u otro metal influye más sobre la acti-

vidad que sobre la selectividad. El caso del Pd es algo especial ya que es muy activo en la hidrogenación de enlaces C=C y C≡C, y muy poco en la hidrogenación de grupos carbonilo, por lo que la selectividad esta 100% dirigida hacia el aldehído o cetona saturados. Por cálculos teóricos, se ha asociado la selectividad hacia el alcohol insaturado obtenida con un metal a la expansión de su banda *d*, y a la adsorción de la molécula con una determinada disposición [8]. Por ejemplo, en el caso del Pd, esta adsorción es a través del sistema  $\pi$  conjugado y se genera como producto mayoritario el aldehído saturado.

La selectividad obtenida con Ru, Pt y Rh varía dependiendo de factores como la estructura y morfología de las partículas, el tipo de soporte o el empleo de promotores. Se ha observado que la adsorción del enlace C=C está inhibida en caras muy compactas, del tipo (111). Por ejemplo, la selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de cinamaldehído está favorecida sobre partículas metálicas grandes, es decir que presentan superficies densas, y esto se debe a factores de tipo estérico, se produce una repulsión en-

tre el anillo aromático y el metal, que por el contrario favorece la aproximación del enlace C=O y su hidrogenación. En la Figura 5 se muestran los modos de adsorción preferentes sobre las caras (110), (100) y (111) del Pt.

Con respecto al soporte, estudios de Pt en zeolita Y o  $\beta$  muestran que la molécula de cinamaldehído debe adsorberse a través del enlace C=O ya que los agregados metálicos están encapsulados en el interior de los microporos del soporte, y la molécula no tiene acceso a ellos. Por tanto, está claro que influyen el tamaño del poro de la zeolita, el de la molécula y el de los agregados metálicos. Uno de los ejemplos más claros y muy estudiado de fuertes interacciones entre metal y soporte (Strong Metal-Support Interaction, SMSI) es el de los catalizadores de metales nobles soportados sobre TiO<sub>2</sub> cuando son reducidos a alta temperatura. En estas condiciones, existe una migración de especies de tipo subóxido TiO<sub>x</sub> sobre las partículas del metal que produce finalmente un aumento en la activación del enlace carbonílico de los aldehídos insaturados y, por consiguiente, en la selectividad. Esto se esquematiza, en cuanto a la etapa de quimisorción del reactivo, en la Figura 6. Gran cantidad de promotores han sido estudiados como aditivos de catalizadores de metales del grupo VIII, entre ellos Fe, Co, Ge, Sn, metales electropositivos o metales de la serie p, y han sido añadidos *ex-situ* o *in-situ*, favoreciendo la selectividad hacia el alcohol insaturado. La razón de estas variaciones en selectividad aún no está completamente aclarada, pero se especula con dos teorías. Una de ellas hace referencia a una transferencia de electrones del átomo más electropo-

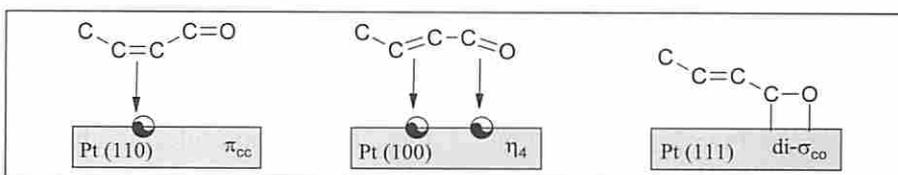


Figura 5. Modos de adsorción de un aldehído  $\alpha, \beta$ -insaturado sobre diversas superficies de Pt [8].

sitivo al metal activo. Este aumento en la densidad de carga del orbital  $d$  produce una mejor retrodonación al enlace  $\pi^*_{C=O}$  y una menor donación del  $\pi_{C=C}$ , por lo que se favorece la adsorción de la molécula a través del enlace  $C=O$  y aumenta la selectividad hacia el alcohol insaturado (disminuyendo paralelamente la probabilidad de activación del enlace  $C=C$ ). La segunda hipótesis es aquella en la que se dice que el átomo electropositivo actúa como ácido de Lewis polarizando el enlace  $C=O$  y favoreciendo su ataque por el hidrógeno.

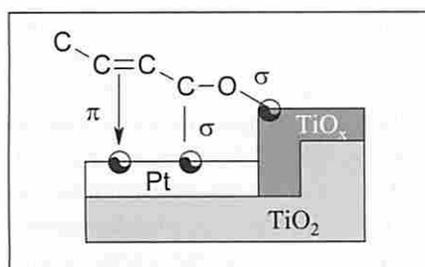


Figura 6. Adsorción de crotonaldehído sobre un catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> en estado de fuerte interacción metal-soporte (SMSI) [9].

## Hidrogenaciones enantioselectivas

Algunas sustancias ópticamente activas se obtienen de fuentes naturales, dado que por lo general los organismos vivos sólo producen un enantiómero de los dos. Así, solamente se forma el (-)-2-metil-1-butanol en la fermentación de los almidones con levadura, y sólo el ácido (+)-láctico, CH<sub>3</sub>CHOHCOOH, en la contracción muscular; de los jugos de frutas solamente se obtiene el ácido (-)-málico, HOOCCH<sub>2</sub>CHOHCOOH; y de la corteza de la cinchona sólo la (-)-quinina. Dado que solo uno de los enantiómeros tiende a ser fisiológicamente activo, mientras que el otro es inactivo o incluso tóxico, se está potenciando la producción de fármacos en su forma enantioméricamente pura. Estudios de los tres galardonados con el Premio Nobel de Química en 2001 (William. S. Knowles, R. Noyori y K. B. Sharpless) hicieron énfasis en la necesidad de

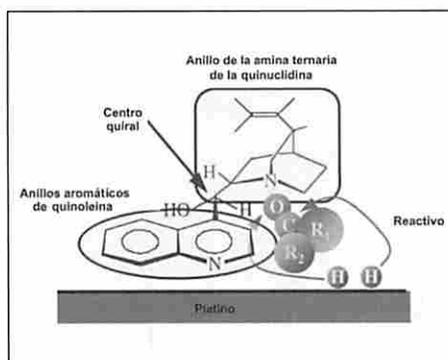
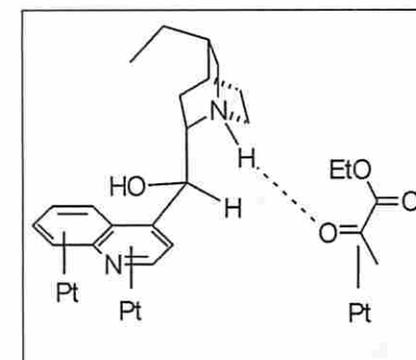


Figura 7. Esquemas de la modificación de una partícula de Pt durante la reacción de hidrogenación de etil piruvato [11].

obtener selectivamente productos enantioméricos, pero en este caso se aplicaban metodologías de catálisis homogénea. En parte, esta necesidad se fundamenta en la dificultad de separación de los enantiómeros de una mezcla racémica, por lo que resulta muy importante dirigir la reacción hacia un solo isómero óptico.

Dentro de la catálisis heterogénea podemos distinguir entre las reacciones diastereoselectivas y las enantioselectivas. En las reacciones de hidrogenación diastereoselectivas se forma un enlace covalente entre el sustrato a hidrogenar y un auxiliar quiral dando lugar a un compuesto quiral que es el que se hidrogena. Así, la existencia de este primer centro quiral favorece la creación de uno nuevo con una determinada orientación, produciéndose uno de los diastereoisómeros en exceso. Después de la reacción de hidrogenación se separa el auxiliar óptico y se recuperan los enantiómeros.

Las reacciones enantioselectivas pueden darse en una superficie con quiralidad inducida. Al contrario que en las reacciones diastereoselectivas en las que la quiralidad es inducida en el reactivo es en el catalizador donde se inducen las modificaciones. Esto se consigue empleando un catalizador compuesto por una fase metálica soportada sobre un soporte quiral o bien por la adsorción de un auxiliar quiral sobre la fase activa del catalizador. Son muy pocas las reacciones enantioselectivas heterogéneas conocidas que den altos valores de rendimiento óptico y aun no se conocen bien los principios que



dirigen esta enantioselectividad generada en la superficie de los sólidos. Como ejemplos destacables están: la hidrogenación de  $\alpha$ -ceto esterés empleando catalizadores de Pt modificados con un alcaloide y, la hidrogenación de  $\beta$ -ceto esterés empleando catalizadores de Ni modificados con ácido tartárico. En la Figura 7 se esquematiza el primer ejemplo en cuanto a la adsorción de los intermedios [10]. El alcaloide, cinclidina, se quimisorbe sobre la superficie del Pt dando en la reacción de hidrogenación del piruvato de metilo, un exceso enantiomérico del producto (R)-lactato de metilo del orden del 90% [12].

También hay que señalar que los modificadores pueden cambiar la selectividad enantiomérica. Así, tanto la cinconidina como la quinina (Figura 8) dan lugar a un exceso de (R)-lactato mientras que la cinconina y la quinidina dan un exceso de (S)-lactato. Esto nos está indicando que junto con las posibilidades de combinaciones con metales activos se podrá llegar a realizar síntesis a medida. Pero antes de ello se requiere consolidar los estudios quí-

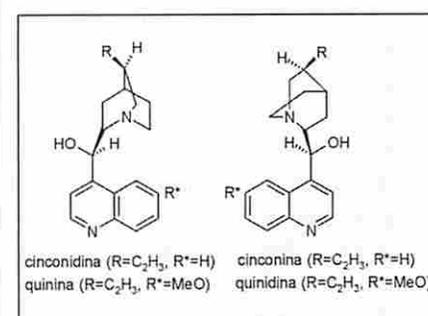


Figura 8. Ejemplos de modificadores quirales de superficies catalíticas.

mico-físicos que permitan definir el mecanismo de las reacciones superficiales aquí esbozadas.

**NUEVAS TENDENCIAS**

El campo de la catálisis heterogénea aplicado a la síntesis de "Fine Chemicals" está en continua evolución y se sigue investigando profusamente en él. Algunas nuevas estrategias han sido planteadas para diseñar nuevos materiales catalíticos más eficientes. Entre ellas vamos a indicar algunas posibilidades.

**Inmovilización de catalizadores homogéneos**

Una vía de gran interés actualmente, y que se está potenciando mucho, es la transformación de los sistemas homogéneos en heterogéneos por inmovilización de los complejos metálicos, dando lugar a la catálisis homogénea soportada [13]. Se combinan así las propiedades y ventajas de ambos sistemas, los complejos metálicos y los catalizadores heterogéneos. Principalmente, se intenta facilitar su recuperación y resolver así el problema del reciclado de los complejos metálicos. Lo ideal es que el catalizador pueda reutilizarse, manteniendo tanto la actividad como la selectividad. Esto equivale, teniendo en cuenta las metodologías empleadas en la preparación de los materiales y en su caracterización, a la creación o diseño de centros activos con un comportamiento mejorado y muy

específico, que dé una alta selectividad. Pero estos sistemas también presentan ciertos problemas no resueltos, como son: el proceso general suele ser más caro; el catalizador es muy complejo, tanto en su preparación como para mantener su estabilidad; suelen darse problemas de lixiviación. Aunque esta metodología es en principio aplicable a todo tipo de complejos metálicos, hay que indicar que ha sido más estudiada para complejos quirales. La inmovilización y estabilización de la fase activa se puede llevar a cabo por diversos métodos (Figura 9). Uno de ellos consiste en hacer reaccionar un complejo metálico con los átomos de oxígeno de sólidos de tipo polímero u óxido metálico, principalmente SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo uno de los principales es aquel en el que los soportes han de ser previamente modificados superficialmente introduciendo grupos funcionales del tipo donador-aceptor, ligandos de tipo amina o fosfina. También se puede realizar la inmovilización por anclaje del complejo metálico, que previamente ha sido modificado o funcionalizado, sobre el soporte. Este método, a diferencia del anterior, permite la modificación de las propiedades del propio catalizador. Como desventajas de estos métodos, la propia preparación de los materiales, con técnicas bastante específicas (costosas en tiempo), y que deben modificarse a la hora de cambiar el ligando o el complejo (no generalizables), y el hecho de que la naturaleza de los centros activos no es totalmente conocida (complejidad del material).

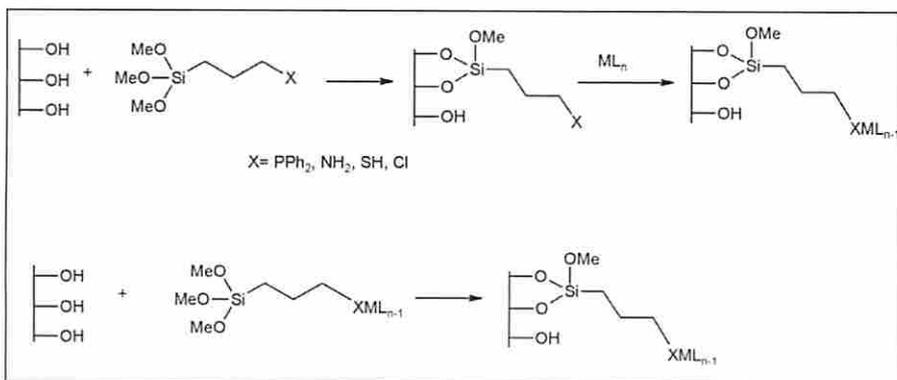


Figura 9. Esquema de la inmovilización de complejos metálicos en soportes inorgánicos.

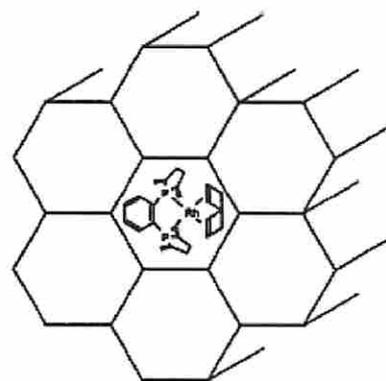


Figura 10. Inmovilización de complejos metálicos en zeolitas.

Este tipo de inmovilizaciones producen en muchos casos mejoras tanto en la actividad como en selectividad respecto del sistema homogéneo, y no se detecta pérdida del metal después de varios ciclos de reacción del catalizador, es decir son muy estables frente a la reutilización. Estas mejoras, con respecto a complejos homogéneos, se deben en algunos casos a efectos de tipo electrónico o geométricos, esto último es particularmente evidente en el caso de utilizar como soportes materiales micro o mesoporosos, que imponen restricciones a la hora de adsorber las moléculas reactivas o los productos de la reacción.

Existen igualmente métodos en los que el tipo de enlace entre la especie catalítica y el soporte no es covalente, sino que el complejo metálico es simplemente encapsulado, por ejemplo dentro de los canales de zeolitas (Figura 10). Los métodos de preparación suelen ser sencillos, como el intercambio iónico, y además permiten variar los ligandos del complejo metálico. En este caso el control de la selectividad se produce principalmente por impedimentos de tipo estérico: el tamaño de los productos o de los reactivos afecta a las reacciones competitivas [14]. Aparte de la interacción del reactivo con los ligandos, en el caso de que éstos fuesen quirales, es de gran importancia su interacción con las paredes del soporte.

Por otra parte, siguen apareciendo nuevas metodologías de inmovilización de complejos, y quizá habría que destacar dos de ellas, que no en-

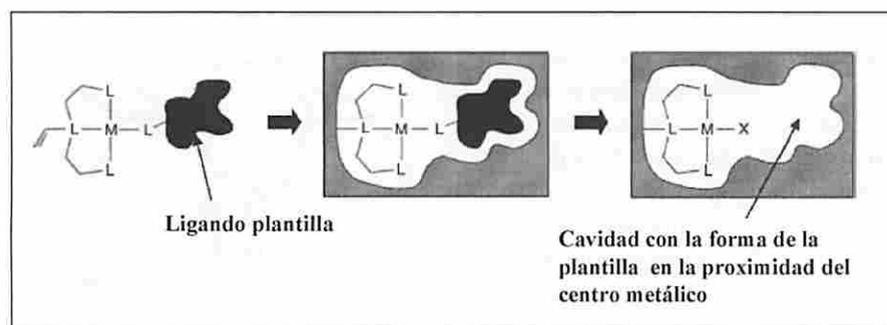


Figura 11. Inmovilización de catalizadores por "molecular imprinting".

tran dentro de los métodos clásicos de inmovilización. Éstas son la inmovilización utilizando heteropolíácidos del tipo  $H_3PW_{12}O_{40}$  o  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  como puntos de anclaje entre el complejo y el soporte, y el denominado "molecular imprinting". En el primero caso, los materiales se pueden aplicar tanto en reacciones de hidrogenación enantioselectiva como en reacciones de hidroformilación, dando mejores resultados que los correspondientes complejos homogéneos. El catalizador es muy estable y puede usarse en continuos ciclos sin pérdida de actividad, ya que el metal no se lixivia. La idea principal dentro de la técnica de "molecular imprinting" es la de crear una cavidad que permita el reconocimiento de una determinada molécula (Figura 11).

Aunque inicialmente se pensó como método de síntesis de materiales, sus aplicaciones y potencialidades en diseño de catalizadores heterogéneos son muy importantes. Podrían crearse cavidades que fuesen a la vez centros de anclaje y catalíticos por inmovilización de un complejo, y equivaldría a un reconocimiento funcional de tipo enzimático artificial [15]. Además, aunque se obtienen buenos resultados de actividad y selectividad, en cuanto al reconocimiento de la molécula, parece que existen ciertas limitaciones y se necesita precisar mejor el centro activo.

### Nanotubos y nanofibras de carbono como soportes

Entre los materiales que recientemente están siendo más estudiados

como soporte de catalizadores están los nanotubos y nanofibras de carbón, por sus propiedades específicas como la resistencia a medios ácidos y básicos o su capacidad de conducir electrones (por ejemplo en celdas de combustible). Además existe la posibilidad de modificar de manera controlada su porosidad y su química superficial. Esto último es una gran ventaja ya que, debido a que son químicamente inertes e hidrofóbicos, deben ser tratados previamente para crear grupos funcionales en su superficie que sirvan de punto de anclaje de los precursores metálicos correspondientes. Posteriormente el catalizador será activado de manera adecuada para obtener la partícula metálica activa. Los métodos de preparación son los tradicionales de preparación de catalizadores heterogéneos, como la impregnación del soporte con una disolución del precursor metálico, el intercambio iónico o la deposición-precipitación. Pero lo que se ha observado en varias reacciones, por ejemplo de hidrogenación, es que dan especificidades, actividades y selectividades muy inusuales. Se han atribuido estas diferencias con respecto a los clásicos catalizadores metal/carbón a efectos de tipo estérico debidos al confinamiento de la partícula metálica en el interior del nanotubo, o también a la ausencia de microporosidad, con lo que se evita la readsorción de productos [16]. Otros autores hablan de efectos de tipo electrónico debidos a fuertes interacción entre el metal y el soporte. Por otra parte, una de las posibles explicaciones a este comportamiento es que el soporte induce a cierta microestructura o geometría específica en las par-

tículas metálicas dependiendo de la superficie de lámina gráfica donde se sitúen.

### CONCLUSIONES

Las líneas de investigación actuales tienden a utilizar nuevos métodos químicos muy precisos para la preparación de los catalizadores, de tal forma que se diseñen centros activos muy específicos y altamente selectivos. Se requiere generar nanopartículas metálicas distribuidas de una forma homogénea sobre una superficie. En ocasiones se requieren unas estructuras superficiales muy determinadas; es decir durante su síntesis se trata de inducir cierta epitaxia en la partícula, que lleve a la creación de ciertas caras o superficies que sean más selectivas e incluso que, como se ha indicado, puedan incorporar modificadores quirales. Pero no hay que olvidar que no basta con estudiar su aplicación a reacciones de interés, sino que solamente tras una cuidadosa y completa caracterización de los materiales y de los mecanismos de reacción se podrán establecer las bases científicas que permitan ganar no solo en conocimiento sino también en nuevos desarrollos generalizados de catalizadores.

**Nota:** Todos los autores de este trabajo forman parte de la Unidad Asociada UNED-ICP(CSIC) y del Grupo de Diseño y Aplicaciones de Catalizadores Heterogéneos.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, I. Chokerndorff, J.W. Niemantsverdriet, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
2. R.A. Sheldon, en "Catalysis of Organic Reactions", Ed. Frank. E. Herkes, Chemical Industries, Vol. 75, p. 273 (1998).
3. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5. Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim (1997).

4. R.L. Augustine, *Catalysis Today*, 37, 419 (1997).
5. F. Rodríguez Reinoso, *Carbon* 36(3), 159 (1998).
6. A. Guerrero Ruiz, B. Bachiller Baeza, I. Rodríguez Ramos, *Applied Catalysis A: Gen.* 173, 231 (1998).
7. P. Gallezot y D. Richard, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 40 (1-2), 81 (1998).
8. F. Delbeq y P. Sauset, *J. Catal.*, 152, 217 (1995).
9. M.A. Vannice y B. Sen, *J. Catal.*, 115, 65 (1989).
10. <http://www.chem.ucr.edu/groups/Zaera/projectN1.html>
11. D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 210, 160 (2002).
12. G. Webb, P.B. Wells, *Catalysis Today*, 12, 319 (1992).
13. D.E. de Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chemical Reviews*, 102, 3615 (2002).
14. J.M. Thomas, T. Maschmeyer, B.F.G. Johnson, D.S. Shepard, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 141, 139 (1999).
15. M. Tada, Y. Iwasawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 199, 115 (2003).
16. Ph. Serp, M. Corrias, Ph. Kalck, *Applied Catalysis A: Gen.*, 253, 337 (2003).

Antonio R. Guerrero Ruiz  
y Esther Asegdebega Nieto  
*Dpto. de Química Inorgánica  
y Química Técnica*  
Inmaculada Rodríguez Ramos  
y Belén Bachiller Baeza  
*ICP-CSIC*

## COLABORACIONES

### Ciencias de la Naturaleza

#### Kyoto y los sectores difusos

**Algunas reflexiones sobre el comportamiento económico de los consumidores de energía**

#### EL CAMBIO CLIMÁTICO

La comprensión de las causas que influyen en el cambio climático exige traspasar ciertas barreras de conocimientos técnicos o científicos que en general pertenecen al bagaje de conocimientos que se imparten en las facultades de ciencias exactas

o naturales, típicamente ciencias matemáticas, físicas y biológicas, o simplemente asumir como cierto (y comprender su sentido) lo que los expertos nos cuentan sobre la cuestión.

Esta última actitud es la que nos corresponde adoptar a quienes no somos personas de ciencia (de ciencias exactas o naturales), por ejemplo los economistas y los juristas, que nos tenemos que conformar con explicaciones sencillas y breves —siempre que no infrinjan, claro está, el consenso científico sobre la materia— tal y como me atreveré a hacer en las primeras lí-

neas de este artículo, según yo mismo creo haberlo comprendido:

La radiación de un cuerpo a elevadas temperaturas está formada por ondas de frecuencias altas. Éste es el caso de la radiación procedente del Sol que en una elevada proporción traspasa la atmósfera con facilidad porque la atmósfera es relativamente transparente para las radiaciones de frecuencia alta. Por el contrario, la energía reflejada hacia el exterior, desde la Tierra, al proceder de un cuerpo frío, está formada por ondas de frecuencias más bajas, y es absorbida o atrapada parcialmente por la atmósfera porque es, frente a este tipo de radiaciones, relativamente opaca. Esta opacidad atmosférica es responsable del denominado efecto invernadero. Los gases responsables de este comportamiento relativamente opaco de la atmósfera frente a las radiaciones de frecuencias bajas se denominan Gases con Efecto Invernadero (GEI). Entre los GEI, el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, el hidrofluorocarbano, los perfluorocarbonos y el hexafluoruro de carbono son gases cuya presencia en la composición de la atmósfera no es ajena a la interferencia antrópica. Una interfe-

