

O SISTEMA PERIÓDICO DENDE A PERSPECTIVA DUN QUÍMICO ORGÁNICO

PEÑA GIL, DIEGO

*Departamento de Química Orgánica
Universidade de Santiago de Compostela*

1. INTRODUCCIÓN

A táboa periódica é unha das construcións humanas mais abraiantes que existen. Semella sinxela, formada ata o momento por 118 pezas que son os elementos químicos coñecidos, pero distribuídos dunha maneira especialmente harmoniosa que codifica unha información extremadamente valiosa. Sen dúbida, fascinante pola súa lóxica e orde. Pero ademais, o sistema periódico aglutina o coñecemento xerado por milleiros de persoas curiosas que contribuíron durante séculos a entender (as veces incluso a dominar) o mundo que nos rodea. En 2019 homenaxeamos especialmente a un deses pioneiros, o gran Dmitri Mendeleev, quen coa publicación da súa proposta de táboa periódica hai 150 anos cambiou a historia da química. Pero valoremos tamén as achegas doutros pioneiros, máis ou menos anónimos, dese inxente traballo colaborativo que é o sistema periódico. Porque facendo unha similitude co que din que dixo outro ilustre pioneiro da ciencia, Isaac Newton, atreveríame a dicir que *Mendeleev logrou ollar mais aló porque estaba subido nos ombreiros de gigantes*.

A importancia do sistema periódico na comunidade química é incuestionable. Queda agora facer un esforzo por achegala á sociedade.

2. O MEU ELEMENTO FAVORITO DA TÁBOA PERIÓDICA

Sendo químico orgánico é doado imaxinarse que a miña caixiña favorita na táboa periódica é a primeira do grupo 14; a que se corresponde co átomo que ten seis protóns no seu núcleo: o carbono (Figura 1). Non sempre foi así. Sendo mozo, cando me aproximei por primeira vez á química, sorprendeume a división clásica entre Química Orgánica, como a química do carbono, e Química Inorgánica, como a química de todo o demais. Parecíame un tanto descompensada esta clasificación: unha especialidade dedicada a unha soa caixiña da táboa periódica, mentres a outra disciplina estaba dedicada a cento e pico elementos!. Máis que descompensada, unha especialidade que estuda principalmente a un só átomo semellaba un tanto aburrída. Co tempo cambiei de opinión e aprendín dúas cousas: 1) Que o carbono ten moita máis miga da que pensaba. 2) Que esas divisións entre disciplinas son artificiais...ademais de prexudiciais para o avance da Ciencia.

Pero que ten o carbono para darnos tanto chollo aos químicos? Non é o elemento máis abundante do Universo (semella que é o hidróxeno), nin da Terra (onde osíxeno e silicio son máis abundantes), nin tan sequera é o máis abundante nos seres vivos (gaña de novo o osíxeno... somos unha chea de auga).

O que fai ao carbono diferente é esa intrigante capacidade para compartir electróns, enlazándose con outros átomos, especialmente con outros carbonos, e formando cadeas carbonadas que son o esqueleto dunha multitude de moléculas. Dalgunha maneira semella que o carbono é un elemento especialmente sociable. A vida soubo sacar proveito de esta capacidade e usar estes andamiaxes de carbono como armazóns moleculares para evolucionar cara organismos cada vez máis complexos. Será o carbono a única opción para o desenvolvemento da vida? Existirá no Universo unha vida baseada noutro elemento? Un argumento ben atractivo para relatos de ciencia ficción, pero pouco probable tendo en conta os datos dos que dispoñemos. Efectivamente, outros elementos como o silicio teñen certa capacidade de montar estes andamiaxes moleculares, pero cunha variabilidade e versatilidade moi inferior á do carbono.¹

TÁBOA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

6
C
carbono
12,011

1 H hidróxeno 1,008 2 He helio 4,0026

3 Li litio 6,94 4 Be berilio 9,0122

11 Na sodio 22,990 12 Mg magnesio 24,305

19 K potasio 39,098 20 Ca calcio 40,078 21 Sc escandio 44,956 22 Ti titanio 47,88 23 V vanadio 50,942 24 Cr cromo 51,996 25 Mn manganeso 54,938 26 Fe ferro 55,845 27 Co cobalto 58,933 28 Ni níquel 58,69 29 Cu cobre 63,546 30 Zn cinc 65,38 31 Ga galio 69,723 32 Ge xermeño 72,630 33 As arsénico 74,922 34 Se seleno 78,971 35 Br bromo 79,904 36 Kr cripton 83,798

37 Rb rubidio 85,468 38 Sr estroncio 87,62 39 Y itrio 88,906 40 Zr zirconio 91,224 41 Nb niobio 92,906 42 Mo molibdeno 95,94 43 Tc tecnecio 98,906 44 Ru rutenio 101,07 45 Rh rodio 102,905 46 Pd paladio 106,36 47 Ag prata 107,868 48 Cd cadmio 112,411 49 In indio 114,818 50 Sn estanho 118,710 51 Sb antimón 121,757 52 Te telurio 127,603 53 Iodo 126,905 54 Xe xenón 131,29

55 Cs cesio 132,905 56 Ba bario 137,33 57-71 lanthanoides 58 Ce cerio 140,12 59 Pr praseodimio 140,908 60 Nd neodimio 144,24 61 Pm promecio 144,913 62 Sm samario 150,36 63 Eu europio 151,964 64 Gd gadolinio 157,25 65 Tb terbio 158,925 66 Dy disprosio 162,50 67 Ho holmio 164,930 68 Er erbio 167,259 69 Tm tercio 168,934 70 Yb iterbio 173,054 71 Lu lutecio 174,967

72 Hf hafnio 178,49 73 Ta tantalio 180,948 74 W tungsteno 183,84 75 Re renio 186,21 76 Os osmio 190,23 77 Ir iridio 192,22 78 Pt platino 195,08 79 Au ouro 196,967 80 Hg mercurio 200,59 81 Tl talio 204,38 82 Pb chumbo 207,2 83 Bi bismuto 208,98 84 Po polonio 209 85 At astato 209 86 Rn radón 222

87 Fr francio 223 88 Ra radio 226 89-103 actinoides 89 Ac actinio 227 90 Th torio 232,04 91 Pa protactinio 231,04 92 U uranio 238,03 93 Np neptunio 237,05 94 Pu plutonio 244 95 Am americio 243 96 Cm curio 247 97 Bk berkelio 247 98 Cf californio 251 99 Es einsteinio 252 100 Fm fermio 257 101 Md mendelevio 258 102 No nobelio 259 103 Lr lawrencio 260

Legend:
 - Número atómico (Atomic Number)
 - Símbolo (Symbol)
 - Nome (Name)
 - Peso atómico (Atomic Weight)

Key:
 - alcalinos (alkalis)
 - alcalinotérreos (alkaline earths)
 - metais bloque d (transition metals)
 - lanthanoides (lanthanoids)
 - actinoides (actinoids)
 - metais bloque p (post-transition metals)
 - non metais (non-metals)
 - gases nobres (noble gases)

En condicións normais:
 H: gas
 Br: líquido
 W: sólido
 C: semisólido

Figura 1. Táboa periódica dos elementos.

Pero a caixiña do número atómico 6 encerra máis datos interesantes. Por exemplo, esa masa atómica aparentemente inexacta (12.011), que da conta das abundancias relativas dos tres isótopos do carbono que se encontran de forma natural na Terra. Por suposto, o omnipresente carbono-12 (^{12}C) con seis neutróns acompañando aos seis protóns do núcleo, gaña por goleada (98.9%). Máis escaso (1.1%) temos ao carbono-13 (^{13}C) con sete neutróns, mentres que o carbono-14 (^{14}C), con oito neutróns, non so é escaso (10^{-10} %), tamén é radioactivo. Pero non por escasos os isótopos pesados do carbono son menos importantes. Por exemplo o ^{13}C , gracias ao seu número impar de neutróns ten un spin nuclear $\frac{1}{2}$, polo que podemos empregalo na Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C para descubrir como se enlazan os carbonos nunha determinada molécula. Tamén moi importante é o caso do ^{14}C , que con un período de semidesintegración de 5.730 anos, o usamos para datar fósiles. Esta é unha técnica fascinante que me intrigou dende que lle oín ao grupo vigués *Siniestro Total* dubidar da súa fiabilidade.² A relación entre o ciclo do carbono, a datación de mostras orgánicas mediante ^{14}C , e as interferencias orixinas pola carreira nuclear do século XX, representa na miña opinión un recurso educativo especialmente atractivo para os alumnos que se inician en ciencias.

3. OS MATERIAIS DE CARBONO

A configuración electrónica do carbono tampouco semella de entrada demasiado sofisticada ($1s^2 2s^2 2p^{1+1}$). Sen embargo, as tres posibilidades de hibridación do carbono (sp^3 , sp^2 , sp) aportan unha riqueza moi significativa aos materiais formados por carbono. Non deixa de sorprenden que dous materiais con propiedades tan diferentes como o diamante e o grafito teñan exactamente a mesma composición elemental, e que a diferenza fundamental entre eles sexa a hibridación dos átomos de carbono que os compoñen (sp^3 ou sp^2 , respectivamente).

Incluso dentro dos materiais de carbono con hibridación sp^2 a variabilidade é sorprendente. Destaca por suposto o grafeno; unha estrutura molecular extremadamente sinxela pero que encerra unha combinación de propiedades únicas. O grafeno é unha monocapa de átomos de carbono sp^2 enlazados formando hexágonos dun cuarto de nanómetro e que se encontran fusionados en dúas dimensións (Figura 2). O seu descubrimento por parte de André Geim, Konstantin Novoselov e colaboradores na Universidade de Manchester, publicado en 2004,³ é un fermoso exemplo de serendipia na ciencia.⁴ Este grupo de investigación pretendía substituír o silicio dos transistores e fabricalos a partir de grafito. Para elo, Novoselov, traballando como doutorando no grupo de Geim, intentou preparar mostras de grafito o máis finas posibles. O fixo empregando unha técnica ben sinxela: exfoliando un anaco de grafito con cinta adhesiva, pegándoo e despegándoo sucesivamente. Efectivamente, o grupo de Manchester conseguiu anacos de grafito moi finos, formados por unhas poucas capas, coas que fabricaron os pretendidos transistores.³ Pero cando estudaron estes anacos mediante o microscopio de forza atómica (AFM) observaron que algunhas mostras tiñan unha altura de 0.35 nm, precisamente o que cabería esperar se fosen monocapas illadas, é dicir grafeno. Naquel momento este resultado estrañou ao equipo, pensábase que os materiais bidimensionais, formados por único átomo de espesor, serían demasiado inestables para ser illados. Coa identificación do grafeno o grupo de Manchester demostrou que esta visión era incorrecta: si se poden levar os materiais a unha estrutura bidimensional, e ademais presentan propiedades moi diferentes ás do material orixinal tridimensional. Co tempo se comprobou que este descubrimento era moito máis importante que o obxectivo inicial do traballo (os transistores de grafito), e de feito Geim e Novoselov foron galardoados con Premio Nobel de Física 2010, só seis anos despois da publicación do seu artigo.

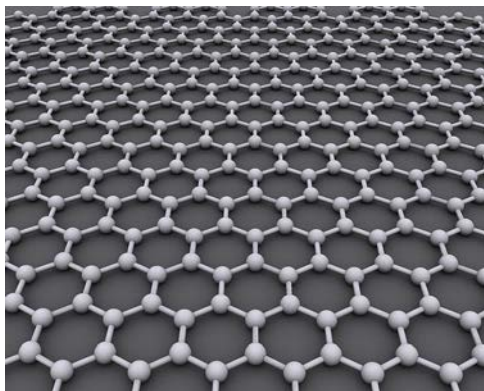


Figura 2. Modelo molecular do grafeno. (Fonte: wikipedia commons).

Pouco despois da publicación do traballo pioneiro de Geim e Novoselov,³ encontrouse que o grafeno presenta un conxunto de propiedades superlativas como a dureza, transparencia, condutividade, flexibilidade, lixeireza e impermeabilidade. Esta combinación única de propiedades permite intuír o gran potencial deste material na mellora de dispositivos como baterías, pantallas flexibles, sensores, filtros moleculares, implantes, retinas artificiais, etc. o que ten espertado un enorme interese en diferentes áreas científicas.⁵ Precisamente en relación con estas aplicacións, o noso grupo de

investigación no CiQUS, en colaboración con investigadores de ICN2 e DIPC, describimos recentemente a preparación dun grafeno nanoporoso, que presenta poros de tamaño nanométrico distribuídos de forma uniforme na monocapa, polo que podería empregarse como filtro molecular para a separación de gases ou para a potabilización de auga.⁶

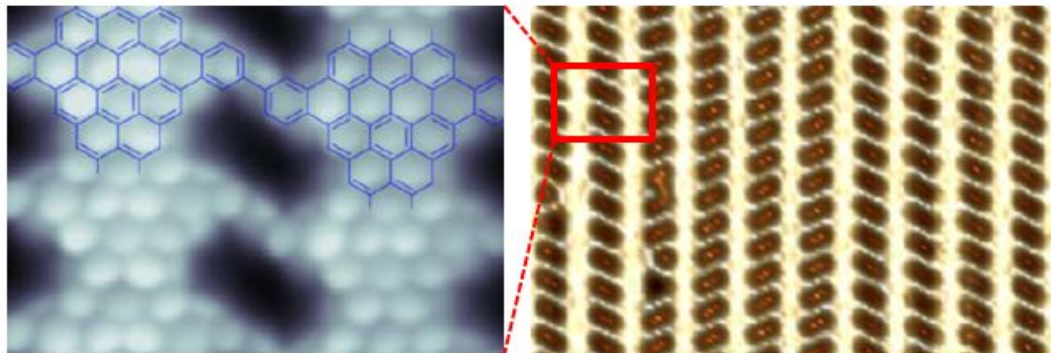


Figura 3. Imaxes do grafeno nanoporoso obtidas mediante un microscopio de efecto túnel (STM) (Fonte: ICN2).⁶

Por que no grafeno os carbonos empaquetan formando hexágonos? A clave está na hibridación sp^2 dos átomos de carbono, na que os ángulos entre os tres orbitais híbridos é de 120° , exactamente o mesmo valor que o ángulo interno dun hexágono regular. Por tanto, cada carbono está no vértice de tres hexágonos fusionados e forma tres enlaces covalentes con carbonos adxacentes, o que condiciona as súas propiedades mecánicas. Considerando a configuración electrónica do C, quedáanos en cada átomo un electrón nun orbital p perpendicular ao plano, que é o responsable das propiedades electrónicas do grafeno.

A distribución hexagonal no grafeno contribúe ás propiedades de lixeireza, transparencia e resistencia deste material, xa que esta distribución é a maneira máis eficiente de dividir un plano empregando o menor perímetro posible. Esta explicación está tamén detrás da abundancia de distribucións hexagonais no mundo macroscópico. Loxicamente, as abellas non elixen facer paneis hexagonais por razóns estéticas. Van ao práctico: coa distribución hexagonal conseguen almacenar a maior cantidade de mel empregando a menor cantidade de cera posible.

Por outra banda, se enrolamos unha lámina de grafeno obteríamos un nanotubo de carbono, un material descuberto no ano 1991,⁷ curiosamente máis de vinte anos antes que o propio grafeno. A dirección do enrolamento formal da lámina de grafeno para obter un nanotubo de carbono ven representado polo vector C_h , definido polos índices n e m , onde a_1 e a_2 son os vectores de rede (Figura 4). Se $n = 0$, o nanotubo denomínase *zig-zag*, se $n = m$ chámase *armchair*, e no resto dos casos denomínase *quiral*. O modo de enrolamento é importante porque condiciona as propiedades do nanotubo. Por exemplo, os de tipo *armchair* presentan condutividade metálica, mentres que os demais tipos son semicondutores. No caso dos nanotubos os carbonos sp^2 non se encontran no plano, están piramidalizados, o que lle confire certa tensión e por tanto estes carbonos son máis reactivos que os do grafeno. Esta é a razón pola que é máis fácil funcionalizar un nanotubo de carbono que o propio grafeno.

Pero non todo son hexágonos nestes materiais. Se poden atopar pentágonos ou heptágonos de carbono como defectos distribuídos na rede hexagonal. No caso do grafeno, estes defectos distorsionan a planaridade da monocapa. De feito, pentágonos e hexágonos distribuídos de forma definida poden dar lugar a estruturas esféricas como os fullerenos, descubertos noutro bonito exemplo de serendipia na química.

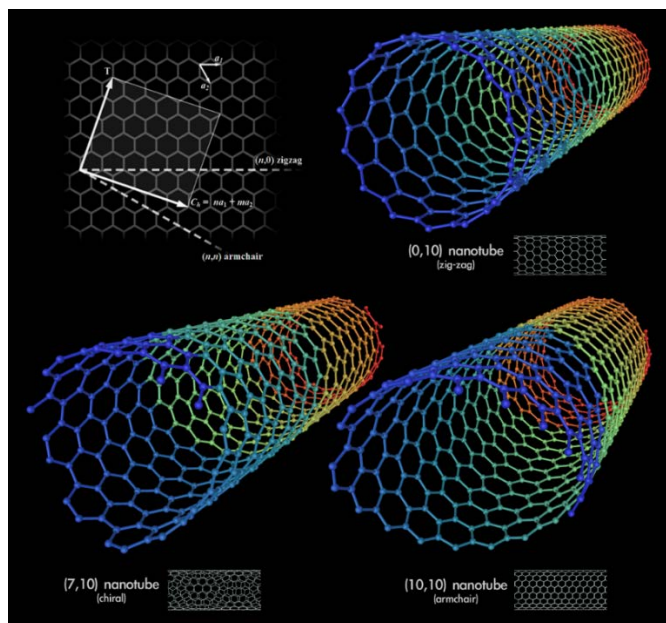


Figura 4. Modelos moleculares de tres tipos de nanotubos de carbono: zig-zag, quiral e armchair. (Fonte: Michael Ströck).

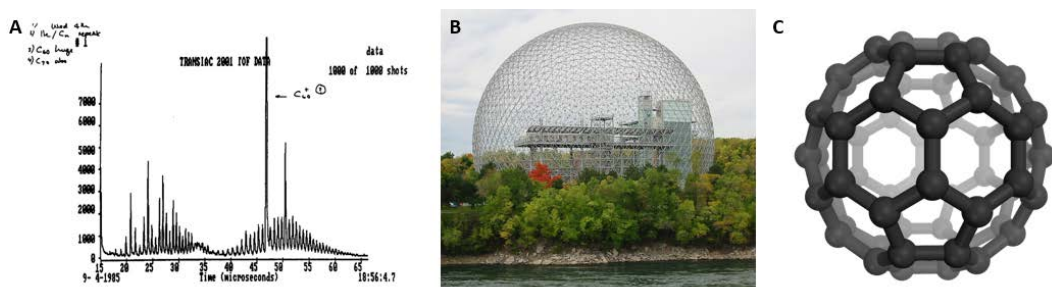


Figura 5. a) Espectro orixinal onde Kroto e colaboradores detectan por primeira vez unha inesperada abundancia da masa correspondente a 60 átomos de carbono (4/9/1985). b) Cúpula do arquitecto Richard Buckminster Fuller, que inspirou a proposta de estrutura para os fullerenos. c) Modelo molecular do fullereno C_{60} (buckminsterfullereno). (Fonte: wikipedia commons).

Na década dos 80 do século pasado, un astroquímico da Universidade de Sussex, Harold Kroto, estudaba a composición do “polvo de estrelas”. Concretamente, tiña especial interese en estudar as cadeas de átomos de carbono que se forman nas entornas de determinadas estrelas, as xigantes vermellas. Para simular as condicións das estrelas no laboratorio, contactou co profesor Richard Smalley, da Universidade de Rice (Houston), quen tiña construído un espectrómetro de masas que, empregando un láser, podía evaporar mostras de grafito. Kroto pensaba que mediante este aparato obtería cadeas de carbono similares as formadas nas estrelas. Con este obxectivo en mente, viaxou a Houston a principios de setembro de 1985 para facer os experimentos. O 4 de setembro detectaron que algúns clústeres de carbono eran especialmente abundantes e estables, concretamente os formados por 60 e 70 átomos de carbono. Pódese comprobar polas anotacións no espectro orixinal (Figura 5a), que Kroto e os seus colaboradores estaban no momento que Isaac Asimov denomina coma o “máis excitante da Ciencia”,⁸ porque este resultado non se podía explicar pola formación das cadeas

lineais de átomos de carbono que buscaban, nin sequera pola formación de cadeas cíclicas. Entón chegou o momento “Eureka”, e Kroto e os seus colaboradores, inspirados polas cúpulas xeodésicas do arquitecto Richard Buckminster Fuller (Figura 5b), tiveron a xenialidade de propoñer unha estrutura de icosaedro truncado para o clúster formado por 60 carbonos. É dicir, unha estrutura composta por 12 pentágonos e 20 hexágonos fusionados onde se distribúen 60 átomos de carbono equivalentes nos vértices dos polígonos (Figura 5c). Para honrar a fonte de inspiración, chamáronlle a esta molécula buckminsterfullereno, que máis adiante se abreviou como buckyball, C60 ou incluso futboleno, pola súa similitude co balón de fútbol. O traballo orixinal co descubrimento foi enviado para a súa publicación o 13 de setembro (so nove días despois do experimento clave!),⁹ e supuxo o Premio Nobel de Química de 1996 para Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl. Hoxe en día coñécense miles de fullerenos diferentes, que se empregan en aplicacións como as células solares ou os materiais supercondutores.

4. C e H, H e C...ATA QUE A COMBUSTIÓN VOS SEPARE

Non se pode falar de carbono sen mencionar ao hidróxeno. Na táboa periódica o hidróxeno pasa case desapercibido, na primeira caixiña. Cun único protón no seu núcleo, o hidróxeno é posiblemente o elemento máis abundante no Universo, precursor dos demais elementos e combustible primario. Os hidrocarburos son os compostos que resultan da combinación do carbono co hidróxeno. A molécula máis sinxela desta familia é o metano (CH₄), formado por un C sp³ enlazado a catro H que se dispoñen cara os vértices dun tetraedro (Figura 6a). Hoxe esta disposición tridimensional do carbono sp³ parécenos obvia, pero na segunda metade do século XIX a idea xeneralizada era a dunha distribución plano-cadrada arredor do átomo de carbono. Foron dos pioneiros da química, Jacobus Henricus van't Hoff e Joseph Achille Le Bel, quen en 1874, e de forma independente, propuxeron o carbono tetraédrico para explicar a actividade óptica de determinados compostos orgánicos. O caso é que van't Hoff, que era un profesor de 22 anos da Escola de Veterinaria de Utrecht, non era coñecido na comunidade química da época, e algúns dos científicos mais prominentes desprezaron inicialmente a súa proposta (e.g. Hermann Kolbe). Nin que dicir ten que estas opinións negativas non evitaron que van't Hoff difundira as súas teorías, que finalmente provocaron un dos cambios de paradigma mais significativos na química orgánica, e que supuxo o inicio do estudo da estereoquímica.¹⁰

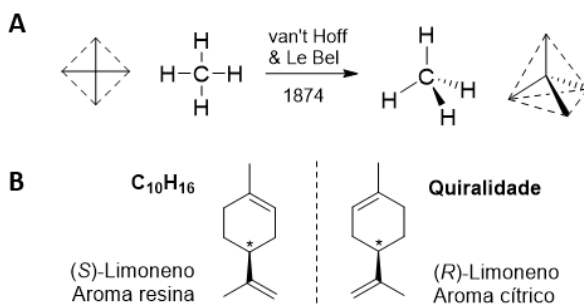


Figura 6. a) Representacións do metano plano e tetraédrico. b) Implicacións do carbono tetraédrico na quiralidade dunha molécula.

Polas súas implicacións no mundo molecular, considero que os aspectos introdutorios da quiralidade nas moléculas deben tratarse xa na educación secundaria, con exemplos que relacionen as propiedades dunha molécula coa distribución espacial dos átomos que a forman. Un exemplo clásico é o do Limoneno, un terpeno quiral presente na cáscara dos cítricos: mentres que o enantiómero R presenta o típico aroma a limón, o enantiómero S ten un olor a resina de pino (Figura 6b).

Durante o último século temos empregado intensivamente os hidrocarburos, obtidos fundamentalmente do petróleo, como fonte de enerxía mediante a súa combustión. Nesta reacción exotérmica, os hidrocarburos reaccionan con O₂ para formar CO₂ e H₂O, liberando a enerxía acumulada

nos enlaces C-C e C-H. A combustión é unha reacción que ten contribuído significativamente ao progreso da humanidade, pero como sociedade urxe depender menos dela e buscar alternativas, por varios motivos: 1) os hidrocarburos son a materia prima ideal para fabricar infinidade de materiais especialmente útiles (e.g. polímeros), queimalos para producir enerxía é un desperdicio; 2) coa combustión intensiva desequilibramos o ciclo do carbono, emitindo inxentes cantidades de CO_2 á atmosfera que contribúen ao quecemento global co conseguinte impacto negativo nos ecosistemas; 3) en condicións prácticas a combustión produce contaminantes prexudiciais para os seres vivos (e.g. óxidos de nitróxeno e xofre); 4) as reservas de hidrocarburos son limitadas e están en mans dun reducido número de empresas e países, o que comporta un risco evidente en caso de carestía. Este diagnóstico sobre os inconvenientes do emprego da combustión dos hidrocarburos como fonte de enerxía é ben coñecido. Resta poñer os recursos para desenvolver alternativas enerxéticas, así como métodos para fixar o CO_2 e producir materias primas a partir desta molécula. Semellan procesos sinxelos, só teríamos que simular a fotosíntese que realizan as plantas, pero desgraciadamente estamos lonxe de conseguilo. Sen dúbida, este é un reto fascinante para a Ciencia das próximas décadas.

Dentro da familia dos hidrocarburos teño predilección polos derivados aromáticos. En 1865, so catro anos antes da publicación da táboa periódica por Mendeleev, outro heroe da ciencia, August Kekulé, publicou a súa proposta de estrutura para a molécula de benceno.¹¹ Naquela época sabíase que o benceno estaba formado por C e H nunha relación 1:1, pero ningunha proposta estrutural resultaba convincente. Segundo o propio Kekulé, a inspiración chegoulle un día botando unha cabezadiña diante da estufa, cando imaxinou unha serpe mordendo a súa propia cola que lle levou a propoñer un hexágono formado por átomos de carbono (Figura 7a). Inicialmente pensouse nun equilibrio entre dúas estruturas onde se alternaban tres enlaces dobres con tres sinxelos (Figura 7b), pero esta proposta non explicaba o feito experimental de que as seis distancias de enlace C-C eran iguais, e cun valor intermedio entre o enlace sinxelo e o dobre. Décadas máis tardes, outro pioneiro da química, Linus Pauling, explicou este fenómeno propoñendo unha estrutura intermedia, o híbrido de resonancia (Figura 7c). Os seis electróns π do anel bencénico pasaron a representarse frecuentemente cun círculo para dar conta da deslocalización electrónica, e relacionouse coa estabilidade adicional do benceno e derivados (aromaticidade).¹²

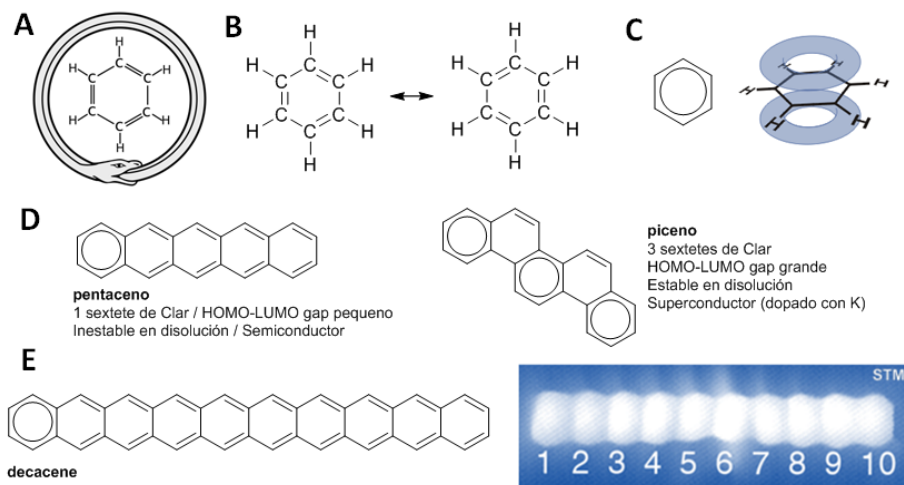


Figura 7. a) Proposta estrutural do benceno por Kekulé. b) Estruturas resoantes do benceno. c) Híbrido de resonancia do benceno. d) Dous exemplos de hidrocarburos policíclicos aromáticos: pentaceno e piceno. e) Estrutura do decaceno e imaxe dunha única molécula obtida mediante STM con punta funcionalizada con CO.¹³

Estes seis electróns π dun anel bencénico representados como un círculo denomínase frecuentemente como sextetos de Robinson ou de Clar, e a súa representación nas estruturas dos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) permite predicir dunha maneira sinxela algunhas propiedades. Os PAHs son unha familia de compostos ben coñecidos por ser contaminantes ambientais. Pero os PAHs tamén son especialmente estudados en ciencia de materiais (como semicondutores, cristais líquidos, etc.) ou incluso en astroquímica (moléculas presentes no espazo interestelar). A cuestión é que cantos máis sextetos de Clar se poden representar nun PAH, máis estable é a molécula, e maior é a diferenza de enerxía entre os orbitais HOMO e LUMO. É o que se denomina como regra de Clar.¹⁴ Por exemplo, pentaceno e piceno son dous PAHs isómericos ($C_{22}H_{14}$) resultado de fusionar cinco aneis bencénicos de forma lineal (pentaceno) ou angular (piceno) (Figura 7d). No pentaceno unicamente se pode representar un sexteto de Clar, mentres que no piceno se representan tres sextetos de Clar. Pois efectivamente, cumpríndose a regra de Clar, o pentaceno é un composto inestable en disolución e ten un HOMO-LUMO gap inferior a 2 eV, un valor típico dun semiconductor orgánico, mentres que o piceno ten un gap superior a 3 eV pero resulta moito máis estable que o pentaceno. Tendo en conta a regra de Clar, cabe esperar que o decaceno (Figura 7e) sexa unha molécula extremadamente reactiva. Efectivamente, a xeración desta molécula solo foi posible recentemente a partir dun precursor sobre unha superficie de Au en condicións de ultra alto baleiro e a temperatura crioxénica.¹³ A identificación do decaceno nestas condicións con resolución submolecular se fixo en colaboración coa TU Dresden, empregando un microscopio de efecto túnel (STM) con punta funcionalizada con CO.¹⁵

5. PON UN HETEROÁTOMO NA TÚA MOLÉCULA

Se a diversidade de moléculas e materiais formados unicamente por C e H é grande, a introdución dun ou mais heteroátomos no esqueleto carbonado aumenta moito as posibilidades. Especialmente importantes neste caso son as caixiñas da táboa periódica xustamente a dereita do carbono: o nitróxeno e o osíxeno. Se o C forma o andamiaxe da molécula e o H o remata, o N e o O, estratexicamente situados neses armazóns, confiren as propiedades e funcións características das moléculas. Noutras palabras, imprimen o carácter á molécula. Caracterizados por unha maior electronegatividade que o C ou o H, e pola presenza de pares de electróns no enlazantes, N e O aportan á molécula solubilidade, polaridade, acidez, basicidade, etc. e por tanto son claves para entender as propiedades e a reactividade dos compostos. De feito, en ocasións referímonos a CHON como os catro elementos especialmente importantes para os seres vivos, pero quizais sexa máis recomendable recordalos como HCNO, é dicir, no orde no que CNO se encontran no segundo período da táboa periódica, e que por tanto permite predicir propiedades relacionadas coa electronegatividade ou o tamaño dos átomos.

Seguindo cos recursos educativos, a introdución do átomo de osíxeno nas moléculas orgánicas permite enlazar cunha gran cantidade de conceptos químicos relevantes. Por exemplo, a comparativa da serie $CH_4 / CH_3OH / H_2CO / HCO_2H / CO_2$, permite introducir temas como os grupos funcionais, estruturas de Lewis, oxidación/redución, ponte de hidróxeno, relación xeometría/propiedades, acidez/basicidade, electrofilia/nucleofilia, etc (Figura 8). Por outra banda, a introdución do N no contexto das moléculas orgánicas permite iniciar o estudo das propiedades das aminas, incluídas as de orixe natural e con importancia farmacolóxica como os alcaloides, ou a relevancia biolóxicas das amidas nas proteínas.

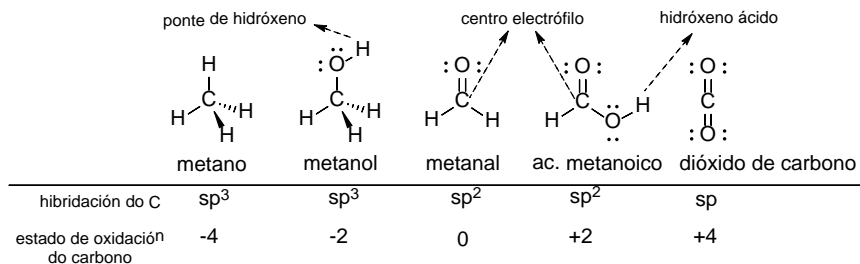


Figura 8. *Introdución dos grupos funcionais con átomos de osíxeno.*

6. E QUE DICIR DOS RESTANTES 114 ELEMENTOS?

Aínda que os elementos máis importantes nas moléculas orgánicas son posiblemente HCNO, compre destacar a importancia do resto da táboa periódica dende a perspectiva da Química Orgánica. Non so pola relevancia doutros elementos que forman parte das biomoléculas máis importantes da vida, como é o P nos ácidos nucleicos ou o S nas proteínas. Pero tamén pola utilidade, dunha forma ou doutra, da maioría dos elementos da táboa periódica na síntese química, é dicir, para a construción de moléculas no laboratorio. Os químicos orgánicos temos unha tendencia a chamar as reaccións polo nome do seu descubridor, e así unha reacción de Wittig precisa do P, unha adición dun reactivo de Grignard do Mg, un acoplamento cruzado necesita do Pd... pero si é de tipo Suzuki ademais require dunha sustancia con B, mentres si é de tipo Stille precisa do Sn...a lista sería interminable! Baste citar a modo de exemplo os diferentes elementos implicados nunha reacción á que lle teño especial cariño, que desenvolvimos hai mais de vinte anos durante o meu doutoramento: a ciclotrimerización do bencino catalizada por complexos de Pd (Figura 9).¹⁶

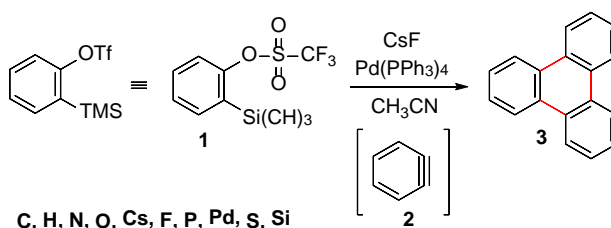


Figura 9. Ciclotrimerización do bencino catalizada por un complexo de Pd.¹⁶

O bencino (**2**) é unha molécula extremadamente reactiva, formada por seis átomos de carbono e catro hidróxenos. Para a súa xeración en disolución é preciso empregar un precursor estable, como é o triflato **1**, que en presenza dun fluoruro descomponse formando bencino no propio medio de reacción. En 1998, descubrimos que si o bencino é xerado en presenza de cantidades catalíticas dun complexo de Pd, sofre un proceso de ciclotrimerización para dar lugar a trifenileno (**3**). Dalgunha maneira o Pd consegue dominar e orientar a reactividade do bencino. Cabe destacar que o trifenileno é un PAH formado unicamente por C e H, pero para a súa formación precisamos en total de dez elementos diferentes que participan dalgunha maneira na reacción: C, H, N, O, Cs, F, P, Pd, S e Si (Figura 9).

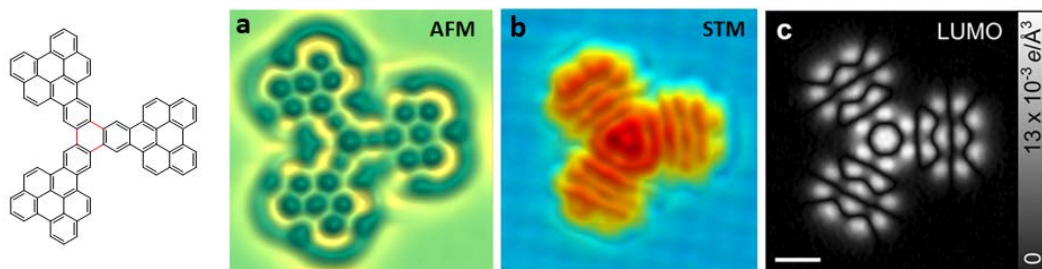


Figura 10. Estrutura dun nanografeno con simetría trigonal formado pola fusión de 22 aneis bencénicos. a) Imaxe desta molécula obtida mediante un microscopio de forza atómica (AFM). b) Imaxe obtida mediante un microscopio de efecto túnel (STM). c) Simulación da imaxe do orbital LUMO obtida mediante cálculos computacionais, onde se aprecia a similitude coa imaxe STM experimental. Fonte IBM Research Zúrich.

Esta reacción permitiunos nos últimos anos desenvolver un método para construír nanografenos dunha forma controlada, como o PAH con simetría trigonal mostrado na figura 10. Estes nanografenos son extremadamente insolubles, polo que para a súa caracterización empregouse o microscopio de forza atómica (AFM) con puntas funcionalizadas con CO, en condicións de ultra alto baleiro e

temperaturas crioxénicas. Esta técnica, introducida por IBM Research Zúrich, permite visualizar moléculas individuais cunha resolución submolecular. Na miña opinión, esta capacidade de “ver” moléculas individuais revolucionará a química nas próximas décadas.¹⁵

En conclusión, a táboa periódica non é so unha icona científica, é sobre todo o libro de instrucións da química e por tanto da vida e do noso entorno. Cada caixiña encerra as contribucións de milleiros de mentes curiosas e queda sitio para todas as contribucións que están por vir. Se como especie só puidésemos transmitir unha peza de información para futuras xeracións, eu o tería claro, salvaría unha táboa periódica. A partir dela, con esforzo e curiosidade, poderíase construír de novo toda a química que coñecemos ...e a que nin sequera imaxinamos.

7. REFERENCIAS

1. P. Merino, “¿Por qué no es probable una vida basada en el silicio?”. *El Escéptico* **2006**, 22-23, 82.
2. J. Hernández, “¿Quiénes somos? ¿De dónde venimos? ¿A dónde vamos?”. Na letra da canción do grupo de música *Siniestro Total*, dise na penúltima estrofa: “... ¿Es fiable el carbono-14? ¿Es nuestro antepasado el hombre de Orce?...”
3. K. S. Novoselov et al., “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science* **2004**, 306, 666.
4. R. M. Roberts, “Serendipia: descubrimientos accidentales de la ciencia”. Alianza Editorial.
5. A. C. Ferrari et al. “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems”. *Nanoscale* **2015**, 7, 4598.
6. C. Moreno et al. “Bottom-up synthesis of multifunctional nanoporous graphene”. *Science* **2018**, 360, 199.
7. S. Iijima “Helical microtubules of graphitic carbon”. *Nature* **1991**, 354, 56.
8. A frase máis excitante en Ciencia, esa que anuncia os novos descubrimentos, non é “Eureka! (lo encontré)”...senón “que raro?”. Isaac Asimov
9. H. W. Kroto et al. “C₆₀: Buckminsterfullerene”. *Nature* **1985**, 318, 162.
10. E. W. Meijer “Jacobus Henricus van’t Hoff; hundred years of impact on stereochemistry in the Netherlands” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3783.
11. A. J. Rocke “It began with a daydream: the 150th anniversary of the Kekulé benzene structure” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 54, 46.
12. M. Solà “Why aromaticity is a suspicious concept? Why?” *Front. Chem.* **2017**, 5, 22.
13. J. Krüger, F. García et al. “Decacene: on-surface generation” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11945.
14. M. Solà “Forty years of Clar’s aromatic pi-sextet rule” *Front. Chem.* **2013**, 1, 22.
15. L. Gross et al. “Atomic Force Microscopy for molecular structure elucidation” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3888.
16. D. Peña et al. “Efficient palladium-catalyzed cyclotrimerization of arynes: synthesis of triphenylenes” *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2659.
17. B. Schuler et al. “From perylene to a 22-ring aromatic hydrocarbon in one-pot” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9004.