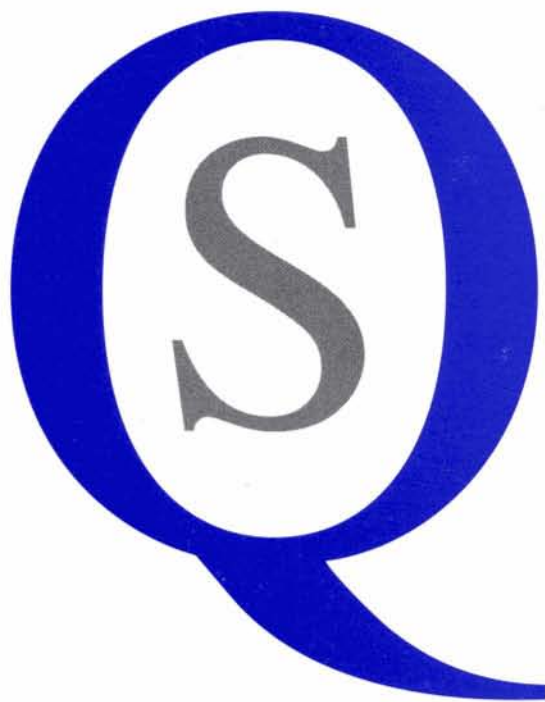


SELECTIVITAT I QUÍMICA

Antoni Roig i Muntaner



Universitat de les Illes Balears

Lliçó inaugural del curs 2001-2002

Setembre de 2001

SELECTIVITAT I QUÍMICA

© del text: l'autor, 2001
© de l'edició: Universitat de les Illes Balears, 2001
Coberta: Jaume Falconer
Edició: Universitat de les Illes Balears. Servei de Publicacions i Intercanvi Científic.
Cas Jai. Campus universitari. Cra. de Valldemossa, km 7.5. 07071 Palma (Balears)

Impressió: JORVICH, SL. Carrer de Francesc de Borja Moll, 22. 07003 Palma

DL: PM 1817-2001

SELECTIVITAT I QUÍMICA

És aquesta la lliçó inaugural del curs, la primera que es fa, la que en precedeix tantes altres que immediatament tindran lloc a les diverses facultats; una lliçó comuna a totes i, per tant, d'alguna manera introductòria al que ens uneix a tots: el desig de conèixer, d'entendre de forma racional i sistemàtica la realitat que ens envolta, en la seva múltiple i rica diversitat, encara que, com cal esperar, em referiré a temes químics, tractant de posar-los a l'abast de tothom.

Com a tal lliçó l'he pensada, encara que, sent la primera i no estant nosaltres encara ben preparats, després de les vacances estivals, per a l'exercici intel·lectual intens, haurà de ser necessàriament breu, no fos que, com ara està de moda dir, l'esforç mental excessiu i l'atenció continuada al llarg de massa temps produïssin un trauma als educands. De cap manera voldria jo produir-vos un trauma, com és fàcil imaginar,¹ així és que m'atendré «al que és correcte». Tampoc, però, no voldria caure en el que deia el poeta Virgili, «*brevis esse laboro, obscurus fio*»,² i aquesta és la responsabilitat exclusiva de qui us parla.

Obre Aristòtil la *Metafísica* dient que tot ésser humà intenta comprendre el que és el món, i aquest és certament el propòsit de tota ciència, inclosa la química, però no exclusivament de la ciència, sinó també de tota

¹ Ni molt menys intentar «educar-vos», la qual cosa seria una impertinència.

² «M'esforç a ser breu i torn obscur».

activitat de pensament. Al llarg de la història la paraula *ciència* s'ha anat consolidant com a quelcom concret, com una forma ben tipificada d'entendre aquesta realitat, diferent de la *filosofia* no tant en el fi últim sinó en la manera d'actuar, de plantejar els raonaments. Aquesta lenta introducció de la paraula ciència ha deixat, tanmateix, alguns residus encara visibles, com ara el *Ph. D.* anglosaxó³ o el títol d'una prestigiosa revista (científica), *Philosophical Magazine*, entre d'altres.

Al mateix temps em sembla que la paraula 'ciència' deu tenir un prestigi immens, com si tots els que pretenen (i generalment aconseguixen) formular anàlisis racionals, profundes, rigoroses de la realitat, en tant que oposades a anàlisis especulatives, dogmàtiques, preconcebudes, volguessin acollir-s'hi. Així han sorgit les *ciències* humanes, socials, jurídiques, de l'educació, etc. Benvinguts a casa nostra!

Nogensmenys, en la parla ordinària curiosament està ben clara la divisió entre ciències i humanitats, com si la ciència no la fessin homes i com si no tractàs de temes que a ningú interessin excepte a nosaltres mateixos com a tals homes; en definitiva, com és el món, com funciona, inclosa la humanitat mateixa. Ningú no es referirà ordinàriament a Einstein com un *pensador*, com si no hagués fet altra cosa que pensar, ni a Darwin com un *intel·lectual*, malgrat l'ús que va fer del seu intel·lecte. I si ens referim d'aquesta manera, per exemple, a Gregorio Marañón o a Pedro Laín Entralgo, tots dos metges, ho fem només quan ells han tret les mans de sobre els malalts.

Moltes vegades se m'ha acudit pensar per què és així. És cert, hi ha una raó pràctica per anomenar de manera breu dues activitats mentals diferents. Però, indagant un poc més, em sembla que el que distingeix la ciència, en el sentit restringit de la paraula, és, d'un costat, el mètode quantitatiu i verificat per l'experiment o l'observació directa, i d'un altre, la *humilitat* de no voler ni poder anar més enllà del que es pot afirmar, deduir i comprovar per l'experiència. I naturalment, aquestes conclusions han de ser necessàriament limitades i concretes, encara que cada volta és més ampli el ventall de coneixements i la riquesa i solidesa de la construcció conceptual de la ciència. No em puc resistir a transcriure uns paràgrafs d'Isaac Newton:

For it is well known, that Bodies act upon one another by the Attractions of Gravity, Magnetism and Electricity... [it is not]

³ Doctor en Filosofia, és a dir, en Ciència!

*improbable but that there may be more attractive Powers than these. How these Attractions may be perform'd, I do not here consider. What I call Attraction may be perform'd by impulse or by some other means unknown to me. I use that Word here to signify only in general any Force by which Bodies tend towards one another, whatsoever be the Cause. For we must learn from the Phenomena of Nature what Bodies attract one another, and what are the Laws and Properties of the Attraction before we enquire the Cause by which the Attraction is perform'd.*⁴

*But hitherto I have not been able to discover the cause of those properties of gravity from phenomena, and I frame no hypothesis; for whatever is not deduced from the phenomena is to be called hypothesis, and hypothesis, whether metaphysical or physical, whether of occult qualities or mechanical, have no place in experimental philosophy. In this philosophy particular propositions are inferred from the phenomena, and afterwards rendered general by induction. Thus it was that the impenetrability, the mobility, and the impulsive force of bodies, and the laws of motion and gravitation, were discovered. And to us it was enough that gravity does really exist, and act accordingly to the laws which we have explained, and abundantly serves to account for all the motions of the celestial bodies, and of our sea.*⁵

⁴ I. Newton, *Optiks, Query*, 1706. «Perquè es ben sabut que els cossos actuen uns sobre els altres per les atraccions de la gravetat, el magnetisme i l'electricitat... [i no] és improbable que puguin existir més forces atractives. Com es puguin dur a terme aquestes atraccions no és tema que hagi de considerar aquí. El que anomenem atraccions pot ser que es duguin a terme mitjançant impuls o qualsevol altre mitjà desconegut per mi. Utilitz aquí aquesta paraula únicament per designar en general qualsevol força mitjançant la qual els cossos tendeixen uns cap als altres, sigui quina sigui la causa. Hem d'aprendre, doncs, dels fenòmens de la naturalesa quins cossos s'atreuen entre si i quines són les lleis i les propietats de la dita atracció abans d'inquirir sobre la causa a la qual aquesta pugui ser deguda.»

⁵ I. Newton, *Scholium Generale*, afegida a la 2a. edició dels *Principia*, 1713. «Però fins ara no he estat capaç de descobrir, a partir dels fenòmens [observats] la causa d'aquelles propietats de la gravetat, i sobre ella no formul cap hipòtesi; perquè qualsevol cosa no deduïda de les observacions ha de ser anomenada hipòtesi, i les hipòtesis, siguin de naturalesa física o metafísica, s'originen en causes ocultes o mecàniques, no representen cap paper en la filosofia experimental. En aquesta filosofia s'infereixen proposicions concretes a partir dels fenòmens i després aquelles es generalitzen per inducció. Així es com s'han descobert la impenetrabilitat, la mobilitat i les forces impulsives dels cossos i les lleis del moviment i de la gravitació. I per a nosaltres és suficient que la gravetat realment existeixi i actuï conformement amb les lleis que hem exposat i així serveixi per explicar plenament el moviment dels cossos celestes i de la nostra mar.»

Aquestes paraules fan ressaltar magníficament les limitacions dels objectius. La ciència no es planteja explicar d'un sol cop, globalment, la realitat que ens envolta, i fins i tot la que es troba dins nosaltres mateixos, ans pacientment, a poc a poc, petit problema a petit problema, va aixecant un edifici ben sòlid, encara que limitat. Avui podem explicar, amb relativa seguretat,⁶ molts d'aspectes del món que abans constituïen temes filosòfics. Així i tot, i malgrat l'avenç de la ciència, aquestes explicacions no incideixen directament sobre qüestions que considerem fonamentals: què som, d'on venim, on anam, com ens relacionam entre nosaltres, qüestions com la llibertat, la justícia, l'art, l'amor, el sentiment religiós i tantes altres. D'alguna manera la ciència és percebuda més aviat com una *tecnologia* (en el sentit més etimològic de la paraula d'un art per a la preparació i utilització de les coses materials) que com un pensament globalitzador, capaç de donar-nos les respostes que esperam i necessitam, que hem de cercar en altres indrets, malgrat que no tinguin un fonament fiable, com demostra la diversitat d'interpretacions, concepcions filosòfiques, religioses o polítiques que històricament han existit tant successivament com simultàniament. Sobre la manera com evolucionarà en el futur aquesta penetració de la ciència dins la vida humana, he d'adoptar la posició d'un científic: no ho sé! El temps ho dirà. Tal volta hi ha també en aquestes percepcions un residu de l'època hel·lènica clàssica, en la qual pensar era propi de ciutadans lliures, la tècnica ho era d'esclaus.

Avui vull abordar un tema que sempre ha estat important per a la química, i ara ho és molt més, perquè disposam de les eines, tant teòriques com experimentals, per abordar-lo amb més profunditat i possibilitats d'èxit. Em vull referir al paper selectiu, específic, que en determinades condicions exerceixen les estructures ordenades, regulars, sobre els processos químics. Per ventura hauria d'haver titulat aquesta lliçó referint-me a aquest paper, però per tal d'evitar ambigüitats, ho he fet tal com ho he fet.

Quan es vol fer una reacció química per produir una determinada substància, aquesta sempre resulta més o menys contaminada, tant per les impureses dels reactius de partida, que romanen en el producte, com per les possibles reaccions simultànies d'aquelles impureses entre si o amb els reactius i també, i això té una gran importància, perquè els reactius de què partim sovint poden donar lloc a més d'una reacció diferent, val a dir, poden donar diferents productes, tots els permesos per la termodinàmica, amb major o menor

⁶ La química no és una ciència exacta, com cap altra, excepte les matemàtiques, que no són una ciència, sinó una lògica.

rendiment. Per exemple, la nitració del benzè dóna una mescla dels isòmers *orto*-, *meta*- i *para*-dinitrobenzè, molt difícils de separar uns del altres perquè tenen propietats semblants, que difereixen tan sols per la col·locació relativa dels dos grups *nitro*.

He esmentat la paraula *isòmer*. Una molècula, una substància, es distingeix de qualsevol altra no tan sols pels àtoms que conté (quins i quants de cada casta), sinó també per la col·locació relativa dels àtoms dins la molècula. Els mateixos àtoms poden estar units entre si en distint ordre, i donen lloc a molècules diferents (com ara els isòmers del nitrobenzè abans esmentat). Però també, i més subtilment, estant units els mateixos àtoms en el mateix ordre (és a dir, amb els mateixos enllaços químics) poden diferir en la disposició i orientació espacial relativa, en els angles que formen entre si els diversos enllaços. Parlarem aleshores d'*estereoisòmers*, d'*isòmers òptics*. Però aquestes mínimes diferències purament geomètriques (les energies no varien gaire) sovint donen lloc a diferències extraordinàries en les propietats, com ara en el cas del cautxú natural, que químicament és el poli(*cis*-1,4-isoprè), de propietats elàstiques ben conegudes, mentre que el poli(*trans*-1,4-isoprè), el seu isòmer *cis-trans*, és la gutaperxa, un sòlid rígid, inelàstic, paregut a l'ebonita. És el cas també de les proteïnes, que només poden incorporar durant la síntesi els aminoàcids o *dextro*- o *levo*-, un o l'altre.

Ve't aquí, doncs, dues poderoses raons per desitjar síntesis selectives: una, l'obtenció de productes purs, en el sentit ordinari de la paraula, mitjançant processos nets, poc contaminants per al medi ambient, i dos, l'obtenció d'un i només un dels possibles productes finals.⁷

La primera és cada vegada més important; la sensibilitat envers el medi ambient en poc temps ha augmentat extraordinàriament. En la que se sol anomenar «economia del *cowboy*», quan els espais oberts eren enormes i els recursos materials també, poc importaven els bons rendiments i tampoc descarregar sobre el medi ambient el que fes falta: la naturalesa fàcilment ho podia acceptar i processar. Això decididament s'ha acabat, fins a tal punt, que ara es fa necessari atacar el problema a la rel, cercant noves reaccions més selectives, matèries primeres més idònies, reaccions que permetin la transformació de residus indesitjables i àdhuc la substitució de productes que avui arriben al mercat per altres igualment adequats però de producció més neta i segurament

⁷ Cal dir que la selectivitat mai no és total, com res en aquest món, però pot arribar a ser suficientment alta per resultar prou útil.

més cara. Ha dit recentment el professor Mestre, que fou catedràtic de Química Orgànica d'aquesta universitat:

*La cuestión alcanza a la idoneidad de las reacciones que se enseñan en la Universidad y que son empleadas en la industria química fina y farmacéutica, altamente contaminantes... Aparece entonces la conveniencia del desarrollo de nuevos procesos catalíticos, fotoquímicos, electroquímicos, el empleo de reactivos sobre soporte sólido.*⁸

Deia als seus alumnes el professor Antoni Rius Miró, que fou ja fa temps catedràtic de Química Tècnica de la Universitat Complutense de Madrid, que una empresa química «ha de fabricar tan malament com permeti la legislació vigent i toleri el mercat», i aquesta és una afirmació vertaderament sòlida. No oblidem que la química és essencialment una activitat econòmica; quasi tot es pot fer... però a un preu! Sovint no es té en compte aquesta perspectiva, per a mi fonamental, vàlida no tan sols per a la producció industrial sinó també per a la recerca científica i el desenvolupament tecnològic, en aquest cas més aviat a mitjà i llarg termini. Les preguntes clau són: Quant costa? És rendible? És assumible? En el cas de la recerca, en què intervenen molts de factors (entre els quals, no ho oblideu, el de la *qualitat de la docència universitària*, que no pot basar-se en cap altra cosa), si aquestes preguntes es fan de forma miop referides a un termini molt curt, res no és assumible ni rendible. Per tal d'arribar a quelcom d'utilitat s'ha de començar amb molta i molt diversa gent fent moltes coses vertaderament «inútils», i estic parlant des d'una perspectiva econòmica.

Vegem un poc el que es pot fer per tal d'assolir productes més purs i utilitzar processos més nets. El camí més efectiu és mitjançant la catalisi, que, d'altra banda, s'ha emprat tradicionalment en la indústria per la seva característica d'accelerar molt considerablement la velocitat dels processos químics, amb un estalvi considerable. En general, però, els catalitzadors no són selectius envers una reacció en particular i la qüestió que ara ens plantejam és en quines circumstàncies es pot arribar a aconseguir-ho, si és que això és possible.

La idea que hi ha darrere el mecanisme de la catalisi és simple: per efectuar una reacció el primer que cal fer és «rompre» o almenys relaxar les unions entre els àtoms dels reactius per tal d'organitzar-los d'una altra manera, per donar lloc a les molècules producte, cosa que requereix una certa quantitat

⁸ Ramón Mestre, *Revista de Química*, RSEQ, 96, 1, 47 (2000).

d'energia, que es pren de l'energia cinètica o tèrmica del medi.⁹ El paper del catalitzador és formar, amb un o més dels reactius, un compost intermedi inestable (el *complex activat*), que immediatament es descompon regenerant el catalitzador i donant els productes (en una o més etapes, cosa que ara no cal detallar), i com que l'energia necessària per a la formació del complex és *sensiblement menor* que la que faria falta per a la reacció directa, el complex es forma en conseqüència més fàcilment, i àdhuc més ràpida és la reacció (malgrat que a primera vista això pugui no ser evident del tot).

Si, a més a més, el catalitzador és un sòlid cristal·lí¹⁰ (catàlisi *heterogènia*), la seva superfície posseeix un ordre, una estructura en què cada element (àtom o ió) està col·locat en un lloc predeterminat, de forma regular i periòdica, donant així una geometria ben definida. La formació del complex passa per una adsorció prèvia d'un o més reactius sobre la superfície, és a dir, per una reacció química del reactiu amb el catalitzador, i la geometria superficial pot introduir una certa discriminació en quin àtom o quins àtoms del reactiu es lliga o es lliguen al catalitzador, i com es disposa a l'espai la resta de la molècula, tenint també en compte les energies involucrades, cosa que determina l'estructura del complex i àdhuc la dels productes finals, tant quant a la naturalesa química com a la disposició estèrica. Ve't aquí, doncs, el paper *directòr* de les superfícies ordenades regulars.

Un exemple notable del que he dit és la polimerització de monòmers vinílics i de diens conjugats, dels quals ja he esmentat el cas del cautxú i de la gutaperxa, polímers ambdós d'origen vegetal.¹¹ El poliestirè i altres plàstics d'ús comú (com ara el polietilè, el metacrilat de metil, etc.), polimeritzats per via ordinària, són productes amorfs,¹² amb aparença de sòlids però amb estructura de líquids, plàstics, fàcils de reblanir amb la calor (com la cera, que no és altra cosa que un polietilè) però sense fusió pròpiament dita, mentre que polimeritzats sobre determinats catalitzadors sòlids, com per exemple el complex ($\text{TiO}_2 + \text{AlEt}_3$), donen productes amb un contingut estereoregular molt alt, és a dir, cadenes lineals amb els seus components (monòmers) estèricament orientats

⁹ Excepte, per exemple, en les reaccions electroquímiques o fotoquímiques en les quals s'utilitza l'energia elèctrica o lluminosa, respectivament. En les reaccions tèrmiques, d'altra banda, com més alta és la temperatura, més energia hi ha a l'abast i, per tant, major és la velocitat de reacció.

¹⁰ L'estructura cristal·lina és la pròpia dels sòlids, excepte el cas atípic dels sòlids amorfs, que realment són líquids de viscositat molt alta.

¹¹ És ben sabut que molts de productes biològics constitueixen exemples de selectivitat extrema.

¹² Per això la seva plasticitat.

de forma regular i repetitiva; sòlids pròpiament dits, fortament cristal·lins, amb propietats completament diferents: insolubles en quasi tot, amb vertader punt de fusió (comparativament alt), amb propietats mecàniques bones, semblants a les dels sòlids vertaders, etc.

L'efecte director d'una superfície ordenada i regular pot ser explotat més a fons si complicam un poc el sistema: en compte de tenir els reactius sobre una superfície plana els tancam dins una cavitat, rodejats completament per la superfície activa, que és ara una estructura tridimensional corbada. Un exemple són les zeolites, uns aluminosilicats naturals anàlegs a les argiles. En les zeolites l'estructura reticular cristal·lina està formada per unitats tetraèdriques d'òxid de silici i d'alumini, unitats SiO_2 i AlO_2^- , unides pels oxígens situats en els quatre vèrtexs de cada tetràedre, de manera que cadascun dels oxígens comparteix dos tetràedres. Les unitats així enllaçades formen, a causa dels valors exigits dels angles, anells que es repeteixen en successius plans paral·lels, a vegades lleugerament i gradualment descentrats uns respecte dels altres, cosa que dóna lloc a estructures tridimensionals que es repeteixen indefinidament en el cristall i formen espais buits (que sovint arriben a ocupar fins i tot la meitat del volum) disposats en forma de canals d'estructura completament regular, de diàmetre constant, amb parets no llises sinó anguloses, però amb forma i composició química que es va repetint periòdicament. Anàlogament es poden formar cavitats amb característiques semblants. Aquests canals i cavitats, que a vegades s'entrecreuen i es comuniquen entre si, estan oberts a l'exterior del sòlid i, per tant, el medi de reacció, líquid o gas, en el qual estan immersos pot entrar-hi i omplir-los.

Una característica essencial dels canals és la de posseir diàmetres de l'ordre del nanòmetre,¹³ que justament és el de moltes molècules ordinàries (per això el nom de *química nanomètrica* que se sol donar a aquests estudis), que poden acomodar-se en el seu interior obligades així a romandre pròximes a les parets del canal o la cavitat i, en conseqüència, amb restriccions geomètriques clares

Una altra característica important és la composició química. Perquè l'alumini, trivalent, pugui formar els tetràedres (que exigeixen àtoms tetravalents com el silici) cal que agafi un electró que el converteix en l'ió Al^- , tetrivalent, i així la xarxa cristal·lina esdevé carregada elèctricament amb signe negatiu. Per mantenir la necessària electroneutralitat acompanyen a la xarxa

¹³ Un nanòmetre és la mil·lionèsima part d'un metre, és a dir, la milionèsima part d'un mil·límetre.

cations (positius) extrareticulars situats a l'interior dels canals, ions que poden ser metàl·lics i fins i tot simplement ions H^+ , els propis dels àcids. Durant els darrers quinze o vint anys s'ha treballat molt i molt fort en R+D d'aquests sistemes, i s'han aconseguit mitjançant síntesi química materials amb el mateix tipus d'arquitectura però amb una enorme variació de composició química (per substitució, parcial o àdhuc total, dels àtoms de Si i de Al per molts altres d'interès), i fins i tot s'ha pogut modificar la geometria (canviant els tetràedres per altres formes, com ara octàedres, piràmides, etc., naturalment utilitzant altres àtoms a la xarxa). També, i això és més fàcil de fer, es pot canviar la naturalesa dels cations extrareticulars que, juntament amb la càrrega reticular, creen camps elèctrics que poden arribar a ser molt intensos i, per tant, tenir una gran influència sobre les reaccions que hagin de tenir lloc.

Així, doncs, podem disposar avui ja d'un ventall considerable i versàtil d'aquests materials. Abans d'entrar en el tema que m'interessa, voldria breument citar altres dues propietats que són de gran importància pràctica. Des del punt de vista de la selectivitat, es té una primera discriminació, atès que hi haurà molècules en el medi líquid o gasós que, per la forma i dimensions, no podran entrar en els canals: el material actua com un *tamís molecular* separant una o més molècules d'entre totes les presents, aplicació de molta utilitat. Basant-se en aquesta propietat també és possible dissenyar membranes ultraselectives, d'interès potencial, per exemple, en aplicacions osmòtiques.

Una altra aplicació important és l'ús com a materials anomenats d'*intercanvi iònic*,¹⁴ per la facilitat per intercanviar els cations extrareticulars amb altres presents en el medi; atesa la labilitat dels ions, no lligats a la xarxa per cap enllaç covalent sinó per atraccions electrostàtiques, el procés no és altra cosa que un equilibri termodinàmic del tipus del coeficient de repartiment i, per una adequada elecció dels cations, el procés és més o menys eficient. En general, els intercanviadors iònics s'utilitzen àmpliament, per exemple, per eliminar la duresa d'algunes aigües substituïnt els ions calci, responsables d'aquella, per ions sodi.

Però l'activitat que m'interessa destacar, en la línia que estic seguint, és la relacionada amb les possibles reaccions dins els canals buits i en particular l'activitat catalítica, especialment útil si considerem la gran quantitat de variacions d'estructura i composició que es poden assolir mitjançant síntesis adequades, gens senzilles, per cert. Podem introduir a la xarxa els grups funcionals

¹⁴ No són aquests els únics materials capaços d'actuar com a tals, ni tan sols els més senzills.

desitjats, fins i tot grups orgànics, i també podem escollir els cations extrareticulars (i també d'altres entitats). El fet que els reactius estiguin tancats dins un volum estret, pròxims, per tant, als centres actius i en presència de forts camps electrostàtics facilita l'acció catalítica i la direccionabilitat (catàlisi *morfoselectiva*).

Un cas paradigmàtic és el de la catàlisi àcida, tan corrent en química i gens selectiva quan es duu a terme en dissolució (en fase homogènia); això no obstant, els sistemes als quals m'estic referint posseeixen acidesa pròpia, que, a més a més, es pot potenciar en la preparació sintètica del catalitzador, la qual cosa fa que l'acció catalítica tingui un caràcter morfoselectiu. Ve't aquí que, per l'estructura peculiar del sistema sòlid, hem convertit un catalitzador totalment inespecífic en un de fortament director!

També és possible, per exemple, introduir dins el sistema molècules òpticament actives que actuïn com a catalitzadors quirals locals, molt selectius a la síntesi asimètrica, eficients per a l'obtenció d'un i només un dels possibles isòmers, de gran importància en l'anomenada *química fina*. Un altre exemple que vull citar, dins la multitud dels existents, és un tipus de polimerització dirigida, i més en concret, la de l'acetilè, que en aquestes condicions dona un polímer estrictament lineal d'alt pes molecular, amb un sistema de dobles enllaços conjugats molt gran i completament regular, no distorsionat ni interromput i, per tant, amb una enorme quantitat d'electrons mòbils; dopat mitjançant un agent oxidant o un de reductor, que modifiquen per excés o per defecte les càrregues elèctriques (o més correctament els portadors de càrrega) de la cadena, la deslocalització electrònica dels enllaços conjugats dona lloc a un polímer elèctricament conductor, com si d'un metall es tractàs (*conductor monodimensional*) o, amb les modificacions oportunes, a un semiconductor, materials que formen la base de l'electrònica i d'altres muntatges. La polimerització per via ordinària no permet obtenir aquest material: amb facilitat dona lloc a cadenes ramificades que no poden ordenar-se adequadament, o amb interrupcions massa freqüents del sistema electrònic deslocalitzat.

Val la pena comentar breument de passada algunes raons per les quals aquests nous materials tenen una importància potencial ben gran. Els conductors monodimensionals orgànics, com el poliacetilè, no són d'aplicació general com a tals conductors, encara que això seria molt desitjable per la seva lleugeresa envers els metalls, però sí que són ja importants en aplicacions d'alta tecnologia, com ara dispositius optoelectrònics, òptica no lineal, electroluminiscència i d'altres. Pot ser que tinguin en aquest moment més interès els semiconductors; tal volta l'aplicació més interessant en aquests camps procedeix justament de la seva mida nanomètrica, almenys en dues de les

dimensions (val a dir, el «diàmetre» de la cadena lineal), puix quan les dimensions del semiconductor són de l'ordre de les atòmiques apareixen efectes quàntics peculiars, absents en els semiconductors ordinaris de mida macroscòpica, que modifiquen substancialment les propietats elèctriques i òptiques del material i, més en concret, l'estructura i la separació energètica relativa de les bandes electròniques que, a més a més, resulten controlables dins un cert interval, amb importants aplicacions en l'electrònica i l'òptica d'alta tecnologia.

L'existència d'un espai limitat dins el qual es poden dur a terme les reaccions no requereix necessàriament la presència de canals llargs ni tampoc el suport d'una xarxa sòlida extensa com la de les zeolites i materials anàlegs. És suficient disposar d'*ordre local*, de minicavitats amb parets que presentin totalment o parcialment dominis ordenats capaços d'exercir aquella acció directora, el mateix que un enzim,¹⁵ que en dissolució no mostra ordre cristal·lí, però que té el que podríem dir, a efectes il·lustratius, microsuperfícies, és a dir, petites regions amb l'ordre local adequat per dur a terme la funció catalítica directora de què estic parlant.

És possible, doncs, sintetitzar des d'un principi molècules purament orgàniques suficientment grans per formar una cavitat que pugui acomodar al seu interior aquelles molècules que ens interessin i amb els àtoms o grups atòmics necessaris ubicats exactament a les posicions necessàries, que no és poca cosa a l'hora de la síntesi. Podem encara ampliar el ventall de possibilitats tractant d'utilitzar, a imitació dels processos biològics que tenen lloc als éssers vius, altres tipus d'enllaços diferents del covalent, que és l'*ordinari en la química*: forces de van der Waals, enllaços d'hidrogen, enllaços iònics (o, si us estimau més, interaccions electrostàtiques), etc. Aquí la selectivitat catalítica està determinada per l'entrada i posició del reactiu i per les característiques geomètriques i energètiques, en principi controlables. Molècules com els èters-corona, com algunes arquitectures macropolícíclics, etc., són enormes, considerades com a molècules ordinàries, i de síntesi gens fàcil. Poden contenir 15 o 20 anells aromàtics més grups alifàtics i grups funcionals, amb dimensions globals fins a 2 o 3 nm, justament les que fan falta.

La utilització a fons d'aquestes arquitectures summament complicades i de totes les possibilitats d'enllaços i interaccions ha donat lloc al que s'anomena *química supramolecular*, una àrea actualment d'intensa activitat en R+D.

¹⁵ Molècula gran en comparació amb les ordinàries, però petita si es considera com a macromolècula.

L'efecte director d'aquests sistemes no es limita al seu paper com a catalitzadors; en absència de reacció (és a dir, quan no hi són presents *tots* els reactius necessaris) la superfície pot lligar *específicament* alguna molècula d'entre diverses de les presents que compleixi les condicions adients. El problema es planteja al revés: quina estructura hem de preparar que sigui capaç de lligar una molècula determinada, atesos la geometria, els aspectes energètics i el tipus d'enllaç capaç de formar. Estic parlant del *reconeixement químic* i aleshores el sistema actua com a *sensor*. Ambdues coses, l'acció catalítica i el reconeixement, estan molt lligades entre si, ja que bàsicament tenen el mateix origen: la presència d'un sistema ordenat.

És una vella aspiració dels químics poder disposar d'algun mitjà que sigui sensible a una i només a una de les espècies químiques presents per tal d'incorporar-la al sensor. Aquesta incorporació permet posteriorment separar ambdós del medi original (per exemple, per solubilitat) i després recuperar el sensor i la molècula en qüestió per simple equilibri de dilució o per desplaçament. La separació pot tenir una finalitat analítica, que aleshores es redueix a la determinació quantitativa (per exemple, per espectroscòpia) d'una sola espècie ja identificada. Però també pot tenir una gran utilitat ella mateixa, per tal de separar, de *segrestar*, algun ió o molècula obnòxia d'entre d'altres, per exemple, en aigües residuals (sobretot industrials) amb un contingut d'ions de metalls pesants (cadmi, mercuri, etc.) que s'han de separar de la resta.

Tal vegada un dels sensors més antics és l'elèctrode de vidre, introduït a Alemanya per Fritz Haber¹⁶ l'any 1919, sensible al pH, muntat en una pila electroquímica. El voltatge (la força electromotriu) d'aquesta és proporcional al pH i en conseqüència permet una mesura de l'acidesa ràpida, fàcil i barata. Hi ha molts d'elèctrodes sensibles als ions H⁺, però també a altres ions, la qual cosa complicava les mesures excepte amb alguns elèctrodes, com el de gas hidrogen, d'utilització bastant poc pràctica.

Ningú no s'hauria d'estranyar que la selectivitat de l'elèctrode (que així mateix té un límit: no va bé a pH bastant alcalins) sigui deguda a la presència d'un sòlid (una pel·lícula de vidre molt prim, 0,1 mm) entre el medi i l'elèctrode pròpiament dit. El vidre és un polisilicat bàsicament de sodi (que també conté calci) i no és un sòlid cristal·lí, sinó amorf, malgrat que posseeix un cert ordre

¹⁶ F. Haber; Z. Klemenciewicz, *Z. Phys.Chem.*, 67, 385 (1919); però el seu funcionament només s'ha pogut entendre moltes dècades més tard. F. Haber fou premi Nobel (1918) pel seu procediment d'obtenció de l'amoniac.

local, dominis ordenats, de manera que podem parlar dels ions sodi i calci extrareticulars. A més a més, el vidre és un poc higroscòpic, i absorbeix aigua a les dues cares de la superfície o, més ben dit, als nostres efectes, absorbeix els ions d'aigua presents i sobretot, el que compta, l'ió H^+ , per intercanvi. Ja tenim, doncs, els hidrògens substituïnt els sodis d'acord amb la llei del repartiment i en conseqüència, molt més com més àcida és la dissolució. El pas del corrent elèctric desplaça el conjunt dels cations no per moviment a través de porus o de canals, sinó per simple desplaçament, sensible als ions H^+ i quasi gens als altres. Aquest és un mecanisme diferent dels anteriorment descrits, malgrat que novament és la presència d'una superfície sòlida la que és crucial.

Variant la composició química del vidre és possible preparar elèctrodes específics sensibles a altres ions (com, per exemple, Na^+ , Ag^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NH^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , etc.), així com a algunes molècules no iòniques (com el CO_2 , NH_3 , NO_3 , etc., de gran importància, per exemple, per a la detecció de gasos), en aquest cas, però, mitjançant algunes reaccions intermèdies que produeixen ions i que no cal detallar.

M'he referit al llarg de la meua exposició a espècies químiques molt complexes que poden actuar com a canals o cavitats actius, *caixes moleculars*, estructures extremadament complicades que no tindrien cap valor si no es poguessin sintetitzar; no serien altra cosa que una «hipòtesi» en el sentit a què es referia Newton. Però, es clar, tenen valor perquè es poden obtenir sintèticament. Quan s'involucren tal nombre d'àtoms i de grups atòmics, que, a més a més, han de complir determinats requisits, molt astringents quant a la geometria i les energies, tal empresa sembla quasi inabordable.

Fins i tot, disposant prèviament dels materials (com en el cas de productes naturals del tipus zeolites) no resulta gens senzill arribar a determinar amb la precisió necessària la disposició dels àtoms a les estructures regulars (ordre cristal·lí o local) i les energies. Aquesta afirmació no és gratuïta, ja que fa tan sols uns anys, no massa, amb les tècniques del moment, hauria estat de tot punt inabordable el problema i, no cal afegir-ho, l'avenç en aquest camp. Avui podem abordar-ho gràcies a tècniques com la difracció de raigs X (inaplicable a sistemes tan complexos si no es té el suport informàtic actual),¹⁷ l'espectroscòpia de IR,

¹⁷ Vaig tenir l'oportunitat, ja fa bastants d'anys, d'escoltar personalment el professor M. F. Perutz, premi Nobel i autor de l'estructura de la molècula d'hemoglobina, que aquesta determinació mitjançant difracció de raigs X li havia costat set anys de treball continuat. I era la seva tesi doctoral!

de UV, de RMN, en les darreres i sofisticades versions, molt més potents que les primitives, etc.

Tota la química que es podia fer amb un bec Bunsen la varen fer Bunsen i els seus contemporanis. La història de la química, i àdhuc de tota ciència, mostra que els avenços conceptuals i teòrics segueixen sempre la introducció de noves tècniques i nous mètodes quantitativs de mesura i d'observació, cosa lògica, atès que les lleis de la ciència requereixen la comprovació experimental, abans d'arribar a ser, i per tant, l'existència de les tècniques adequades. Mai no hauria estat possible la formulació de la simple llei dels gasos ideals de Boyle-Mariotte si no haguessin disposat de manòmetres i de termòmetres¹⁸ per mesurar pressions i temperatures, ni l'estudi de l'àtom, tan íntimament lligat al primer desenvolupament de la mecànica quàntica, no fa encara cent anys, sense els primers espectroscopis.

Però les tècniques noves no surten de l'aire del cel, ans de coneixements ja adquirits, sovint en camps molt llunyans del que s'estudia, i d'intuïcions afortunades sobre la possible aplicació a altres àrees. Per dir-ho d'alguna manera, uns coneixements descansen en altres i és aquest zig-zag i és la interacció entre diverses matèries i diversos científics, val a dir, la propagació i la difusió del coneixement (avui extraordinàriament potenciada), els que acompanyen sempre la recerca i són una de les causes més importants en el desenvolupament d'aquesta.

Això quant a la identificació i caracterització dels materials, però encara ens queda el problema indispensable de sintetitzar-los, que no és poca cosa. El primer que cal establir és quin compost, quina estructura fa falta perquè pugui actuar com a receptor/catalitzador de la substància o les substàncies en qüestió, val a dir, quins àtoms han d'estar situats a quins llocs precisos per accomplir la seva funció, quines solubilitats han de tenir, etc. Acordat això, haurem de cercar una ruta de síntesi a partir de substàncies i materials disponibles, ruta que sol ser prou tortuosa.

Tradicionalment les síntesis químiques de nous productes han partit de regles més o menys semiempíriques elaborades sobre l'experiència prèvia, però sense entrar en profunditat en l'estudi atòmic-molecular. Però quan es tracta de sintetitzar aquests materials tan complexos, aquest camí no és viable:

¹⁸ Introduïts aquests molt pocs anys abans a Venècia, el bressol del vidre fi.

atès el gran nombre d'àtoms, de grups atòmics i els requeriments estèrics i energètics molt estrictes a què estan sotmesos, no es pot anar a les fosques explorant alternatives diverses, un *trial and error*, amb un elevadíssim cost en temps i esforç. Cal, ans al contrari, calcular la possible estructura del compost que ens interessa mitjançant els coneixements teòrics atomicomoleculars.

L'ideal de la química, en els seus aspectes teòrics, ha estat sempre poder *calcular* teòricament, amb paper i llapis, l'estructura molecular i el comportament que se'n deriva. Tal estructura implica «construir» sobre el paper, mitjançant càlcul, la posició de cada àtom amb precisió, les distàncies interatòmiques (que determinaran després els possibles enllaços químics i les interaccions receptor/hoste), els angles d'enllaç, les distribucions electròniques, val a dir, la ubicació de les càrregues elèctriques tant iòniques com dipolars, els aspectes energètics, i tot un seguit de detalls. Dit així, aquesta tasca pot semblar una prou purament acadèmica, bastant cara per cert i un tant supèrflua, perquè, si després de tot, hom pot *observar* en el laboratori les estructures moleculars, per què hem de cercar més?

En el cas que ens ocupa, però, és evident la utilitat directa dels càlculs, indispensables per decidir prèviament *quina* molècula volem sintetitzar. L'estructura i el comportament moleculars estan governats per la mecànica quàntica. Els seus principis són bastant simples i prou clars, però en canvi la resolució de les equacions matemàtiques que se'n deriven és extraordinàriament complicada, ja que, excepte en uns poquíssims casos molt simples, que no són ara del nostre interès, no admeten solucions analítiques i cal, per tant, recórrer sistemàticament a mètodes aproximats i al càlcul numèric.

Ha estat el desenvolupament de la informàtica i dels ordinadors molt potents, molt ràpids i d'enorme capacitat el que ha fet possible que avui es puguin plantejar (i dur a terme) aquests tipus de problemes amb molècules tan grans i tan complexes. Una cosa va en l'altra: si no es disposa dels mitjans necessaris hi ha problemes que ni tan sols es poden plantejar.

Avui, com sempre, la recerca científica i tècnica que fem ha de ser competitiva al més alt nivell, competitiva amb el que es fa arreu de tot el món, no sols amb nosaltres mateixos. Per això és fonamental poder disposar justament dels mitjans significatius i dels millors investigadors que puguem trobar, amb les mínimes traves administratives, és a dir, sense massa dilacions temporals¹⁹ per no

¹⁹ Si em permeteu un tecnicisme, s'hauria de baixar l'energia d'activació del procés!

arribar a *misses dites* davant la comunitat científica internacional, sense la qual cosa no podem ser capdavanters en res, i almenys la voluntat de ser-ho és consubstancial a l'activitat investigadora. Crear nous coneixements, desenvolupar-los fins a les darreres conseqüències d'aplicació pràctica no és tasca que es pugui fer solament en un àmbit tan reduït com el nostre. I, si parlem d'investigació aplicada, tampoc no la podem fer els científics tots sols si no hi ha darrere una demanda empresarial. Avui en dia, no sols en aquest país, ans a la Unió Europea, les administracions fan un esforç enorme per impulsar aquesta col·laboració i, la veritat, sempre m'ha costat molt entendre com és que és tan difícil convèncer els empresaris de la necessitat de fer R+D. Si és veritat el que diem, que és tan important, com és que els empresaris, sempre tan ràpids per veure on hi ha guanys, no ho veuen? Per ventura alguna vegada algú ens ho explicarà.

Com deia el títol d'un conegut programa de televisió, «tot és als llibres» (en aquest cas, revistes²⁰ i patents). És qüestió, doncs, de comunicar i d'aportar a la totalitat del sistema investigador tantes idees noves com puguem, rebre les dels altres i canalitzar-les, si cal. I no estaria malament plantejar-nos com a objectiu alguna vegada en aquest país arribar a aconseguir un premi Nobel en ciència!

Tornant, per acabar, al tema d'aquesta lliçó, el desenvolupament espectacular de la informàtica té moltes més aplicacions a la química, sempre basades en la possibilitat de conèixer quantitativament i amb precisió els paràmetres moleculars complets, i així van sorgint àrees com la *química computacional*, la *modelització molecular* i altres, totes, variacions sobre el mateix tema. Aquests estudis abracen una amplíssima gamma en pràcticament totes les àrees de la química, entre d'altres, l'interessantíssim problema de la relació estructura/funció, clau per entendre molts de processos químics i biològics, els processos enzimàtics i tants d'altres en els quals no entraré, i en molts del quals es treballa al nostre departament de Química. Per ventura en el futur algú altre que els conegui millor que jo vindrà a parlar-ne. Jo, per avui, ja he acabat. Deman excuses si he estat massa breu i he esdevingut obscur o si he estat massa llarg i per això he abusat de la vostra atenció.

Antoni Roig i Muntaner

²⁰ Els químics no escrivim llibres, sinó articles de revista... i ben curts per cert. És clar, també n'hi ha, de llibres, però sempre amb un cert caire docent o de revisió i posada al dia; mai no s'ha publicat res nou en un llibre, almenys en els temps moderns.



Universitat de les Illes Balears