



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

El enlace metal-carbono en química
discurso pronunciado por el

Excmo. Sr. D.

Ernesto Carmona Guzmán

en el acto de recepción como académico numerario
el día 8 de mayo de 2006

y

alocución del

Excmo. Sr. D.

Benito Valdés Castrillón

EL ENLACE METAL-CARBONO EN QUÍMICA

*Discurso pronunciado por el
Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 8 de mayo de 2006*

AGRADECIMIENTOS

Es una gran satisfacción protagonizar esta sesión académica con la que la Real Academia Sevillana de Ciencias me distingue, acogiéndome entre sus miembros. A su Presidente, el profesor Benito Valdés Castrillón, a su Secretario, amigo y compañero de Facultad, el profesor Francisco Sánchez Burgos, y a todos sus miembros, les transmito mi sincera gratitud por tan alta distinción. Muy especialmente querría agradecer a mi estimado amigo, el profesor José López Barneo que, en nombre de la Academia, tenga a bien contestar a este discurso y efectuar mi presentación oficial. Permítanme antes de comenzar que tenga un recuerdo de gratitud, cargado de afecto personal, a la memoria del Profesor Francisco González García, primer Presidente de la Academia, con quien, como muchos de ustedes conocen, me unían fuertes lazos familiares y profesionales. Científicamente soy discípulo de D. Francisco, quien fue el director de mi Tesis Doctoral, y me honro en formar parte de su extensa descendencia académica, dentro de la escuela de Química Inorgánica de Sevilla.

En Octubre de 1974, una vez finalizada mi Tesis Doctoral, inicié mi estancia postdoctoral en el *Imperial College of Science and Technology* de Londres, centro en el que trabajé durante tres años bajo la supervisión del profesor Sir Geoffrey Wilkinson, quien un año antes había sido galardonado, conjuntamente con el profesor E.O. Fischer, con el Premio Nobel de Química por sus trabajos sobre los compuestos organometálicos, en especial por el desarrollo de los denominados *metallocenos*, compuestos metálicos que contienen grupos ciclopentadienilo. Este período resultó decisivo para el desarrollo posterior de mi carrera investigadora en España.

Regresé a Sevilla en Septiembre de 1977 para iniciar mi carrera docente como Profesor Adjunto interino, y también para comenzar mi actividad como investigador independiente, creando un nuevo grupo de trabajo en Química Organometálica, campo entonces inédito en Andalucía. Conté desde los comienzos con la valiosísima ayuda del Dr. Manuel López Poveda, quien tuvo una contribución esencial al desarrollo del grupo, y posteriormente tuve y sigo teniendo muchos otros excelentes colaboradores. No pocos de ellos permanecen en Sevilla, en la Universidad o en el Consejo, mientras que

otros eligieron diferentes centros e instituciones académicas, o empresas privadas, en nuestra ciudad o en otras españolas o extranjeras. El grupo de Química Organometálica de Sevilla ha tenido además una contribución extranjera importante, científicamente muy fructífera, además de rica y variada en los aspectos geográfico y cultural: Venezuela, México, Inglaterra, Francia, Alemania, Italia y Portugal, fundamentalmente. Para todos mis colaboradores y sobre todo para los más antiguos, para los que hoy están en el Instituto de Investigaciones Químicas de la Cartuja o en la Facultad de Química de nuestra Universidad, mi más sincera gratitud por su trabajo, sin el que el Grupo de Química Organometálica de Sevilla no hubiera nunca podido conseguir el nivel científico y el reconocimiento de los que hoy disfruta.

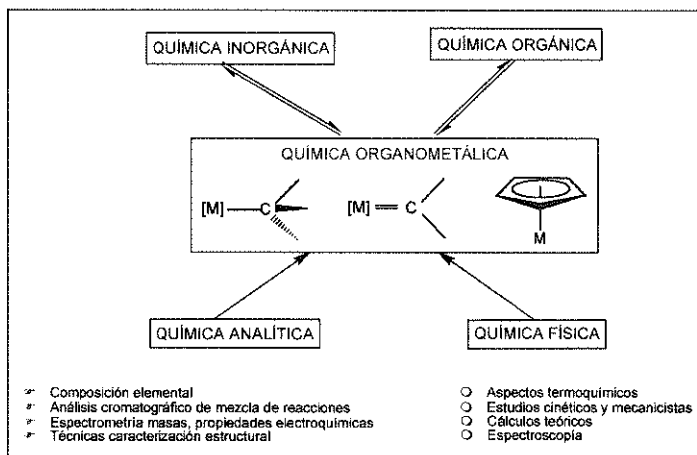
QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

La Química Organometálica es el área de la Química que se ocupa del estudio de los compuestos que tienen enlaces metal-carbono: su síntesis y su reactividad química, su constitución y estructura, sus características electrónicas y otras propiedades, en especial sus aplicaciones prácticas. Es un área interdisciplinar, en las fronteras entre la Química Inorgánica y la Orgánica, que aprovecha las peculiares características electrónicas de los átomos metálicos, sobre todo los de transición, es decir, los de las series *d*, para modificar las de las moléculas o grupos orgánicos que se enlazan a ellos, y así alterar de forma sustancial su reactividad química. Como se observará en muchas ocasiones a lo largo de esta presentación, la coordinación de las moléculas orgánicas a los átomos de los metales de transición permite observar modos de reacción inéditos, sin precedentes en la moléculas libres. Para el químico organometálico, el empleo de las técnicas analíticas es parte del trabajo cotidiano, tanto el de las técnicas de análisis y separación, como el de las de caracterización estructural. Y como no podía ser de otra manera, la Química Física es una disciplina esencial, de tal modo que lo que podría denominarse Química Física Organometálica es parte inherente, fundamental, de la Química Organometálica, sin cuyo concurso el conocimiento actual no hubiera sido posible. Piénsese, por ejemplo, en la importancia de las medidas de la fuerza de los enlaces metal-carbono, en la valiosa información que han proporcionado los estudios electroquímicos de los compuestos organometálicos, en la trascendencia de los métodos teóricos en la explicación de la estructura y el enlace de estas moléculas organometálicas, o en las importantes mejoras producidas en los procesos catalíticos homogéneos industriales gracias al conocimiento preciso de la cinética y los mecanismos de las reacciones organometálicas. (*Véase fig. 1*).

Un compuesto, una sustancia química, se define como organometálico si contiene enlaces metal-carbono. Como todos saben, el C es un elemento químico singular, de importancia extraordinaria, puesto que constituye la base de la vida en sus combinaciones con otros elementos próximos a él en la Tabla Periódica, sobre todo el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno. Estos compuestos se consideran y clasifican como orgánicos pero también se incluyen en esta denominación muchos otros en los que el C se com-

bina con los congéneres más pesados del O y el N, por ejemplo con el S y el P, o con los halógenos, con el Si, etc.

FIGURA 1



En un sentido estricto un compuesto organometálico contiene uno o más enlaces químicos M-C y en consecuencia, las combinaciones del C con los elementos que tienen carácter metálico -por consiguiente la mayoría de los elementos químicos- se agrupan bajo esta denominación. Sin embargo, para entrar en la discusión de la química organometálica que quiero desarrollar hoy, conviene hacer una distinción adicional. Muchos de estos compuestos, como los alquilos de Zn, Mg, Sn, Li, etc, se conocían desde muy antiguo (los de Zn desde 1848), se incluían en el dominio de la Química Orgánica y, en general suscitaban escaso interés entre los investigadores, excepción hecha de algún caso particular como el de los reactivos de Grignard, o compuestos organomagnesianos, de gran importancia en síntesis casi desde su descubrimiento en los albores del S. XX.

Con independencia de algunos descubrimientos aislados, aunque no por ello menos importantes, el nacimiento de la Química Organometálica actual se remonta al año 1951, con la publicación por Kealy y Pauson de una corta nota en la revista *Nature* describiendo la síntesis de un compuesto de hierro que poco después recibió el nombre de *ferroceno*. El descubrimiento fue accidental y existe una interesante historia en torno a él que no puedo referir hoy, aunque es obligado que comente que, para su propio infortunio científico, Kealy y Pauson propusieron una estructura incorrecta, en completo desacuerdo con las propiedades de la nueva sustancia, en especial con su gran estabilidad térmica y también con su escasa reactividad frente a los agentes atmosféricos. (Véanse fig. 2 y 3).

Wilkinson, Woodward y Fischer propusieron de forma independiente una estructura alternativa, entonces singular, que se denomina de tipo sandwich y la molécula se designó con el término ferroceno (*ferro* de Fe y el sufijo *ceno* por su carácter aromático análogo al del benceno).

FIGURA 2

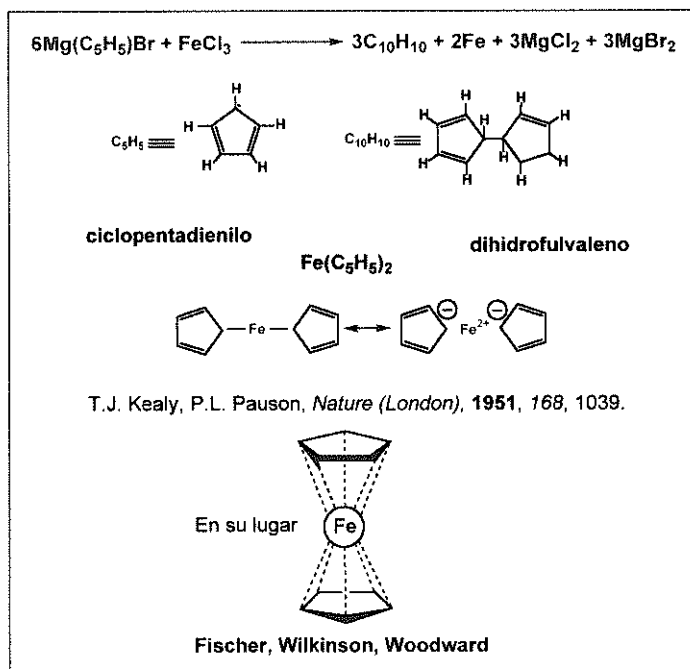
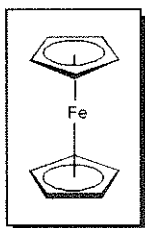


FIGURA 3

FERROCENO: estructura tipo sandwich (D_{5d})



Descubrimiento fortuito

- ☛ T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature (London)*, **1951**, 168, 1039
- ☛ S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.

Explicación de las propiedades químicas, físicas y de enlace

- ☛ E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7b, 377.
- ☛ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
- ☛ J.D. Dunitz, L.E. Orgel, *Nature (London)*, **1953**, 171, 121.
- ☛ P.F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 4971.

Esta estructura (Figura 3) tuvo un enorme impacto en el mundo de la Química, causó una inusitada expectación y despertó el interés de numerosos químicos inorgánicos, orgánicos y físicos. Como resultado de ello, se produjo una sucesión casi ininterrumpida de nuevos y originales descubrimientos de compuestos de elementos de casi toda la Tabla Periódica con ligandos hidrocarbonados muy variados. Algunos de los tipos más importantes de funciones organometálicas se representan en la figura 4: alquilos, alquilidenos y alquilidinos; complejos con los alquenos, los alquinos y los grupos alilo; metallocenos y arenos metálicos.

Llegados a este punto surgen dos reflexiones de forma casi espontánea. De un lado, un comentario sobre la propuesta, en exceso simplista, de Kealey y Pauson, que a Wilkinson, Woodward y Fischer se les antojó de inmediato incorrecta. De otro, por qué la estructura de tipo ferroceno, y otras como las incluidas en la Figura 4, no se conocían para los metales de los grupos principales. De hecho, el ciclopentadienuro de potasio, en cierto modo un compuesto de la misma familia que el ferroceno, aunque muy distinto de éste en sus propiedades, había sido preparado por Thiele en 1901 y pasado prácticamente desapercibido. La respuesta a la primera es simple: un átomo de Fe en una molécula en la que sólo forma dos enlaces está muy desprotegido, y sería tan vulnerable al ataque de otras sustancias, entre ellas el O_2 y la humedad atmosféricas, que reaccionaría con ellos de forma instantánea. En efecto, se conocía que el dimetil cinc, $ZnMe_2$, con una situación estructural similar a la propuesta por Keally y Pauson para el ferroceno, es un compuesto pirofórico, y el metil litio, $LiMe$ y el trimetil aluminio, $AlMe_3$, son también pirofóricos, es decir, arden en contacto con el aire. Por tanto el átomo metálico de un compuesto tan estable como el ferroceno no puede ser dicoordinado. En cuanto a la segunda cuestión la respuesta es, tal vez, menos obvia excepto para el químico inorgánico: la singularidad de la estructura del ferroceno, y la de los complejos que los metales de transición forman con los alquenos, los sistemas alílicos, etc., tiene su origen en la estructura electrónica de los propios átomos, en concreto, en la existencia de orbitales d en su capa de valencia, y en el amplio uso que estos átomos hacen de ellos cuando se combinan con otros. Muchas de estas estructuras son específicas de los metales de transición, porque requieren la existencia de orbitales d , y por ello no existen, o son de naturaleza electrónica muy distinta, en otros campos de la química, incluso para los elementos de las series f , los lantánidos y los actínidos, también denominados elementos de transición interna, que forman compuestos de composición parecida pero de marcado carácter iónico. (Véanse fig. 4 y 5).

Poco después de la propuesta de la estructura de tipo sandwich del ferroceno se produjo otro descubrimiento de gran trascendencia en la química organometálica, el proceso Ziegler de polimerización catalítica del etileno para dar polietileno. De nuevo fue un descubrimiento casual; Ziegler y sus colaboradores investigaban las reacciones de los alquilos de Li y Al con el etileno y otros alquenos, y en una ocasión aislada, en lugar de los compuestos esperados observaron la dimerización del etileno a 1-buteno hecho completamente inusitado. Pronto encontraron que la causa de la reactividad inesperada residía, curiosamente, en la limpieza poco esmerada de uno de los reactores utilizados. Se comprobó que el reactor contenía una sal de níquel como impureza y a

FIGURA 4

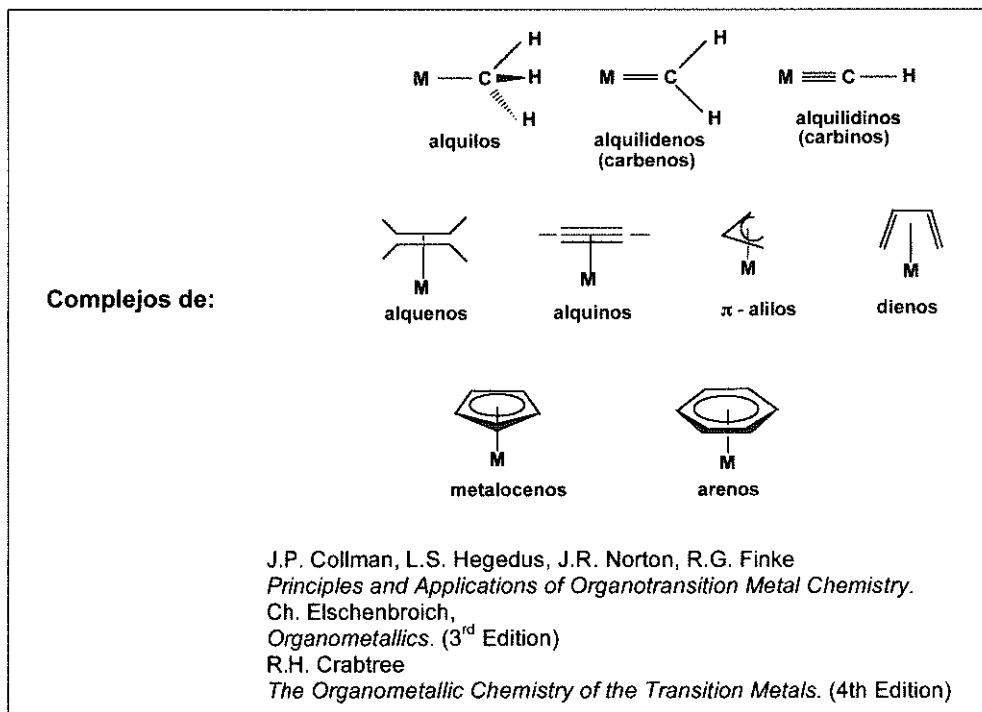
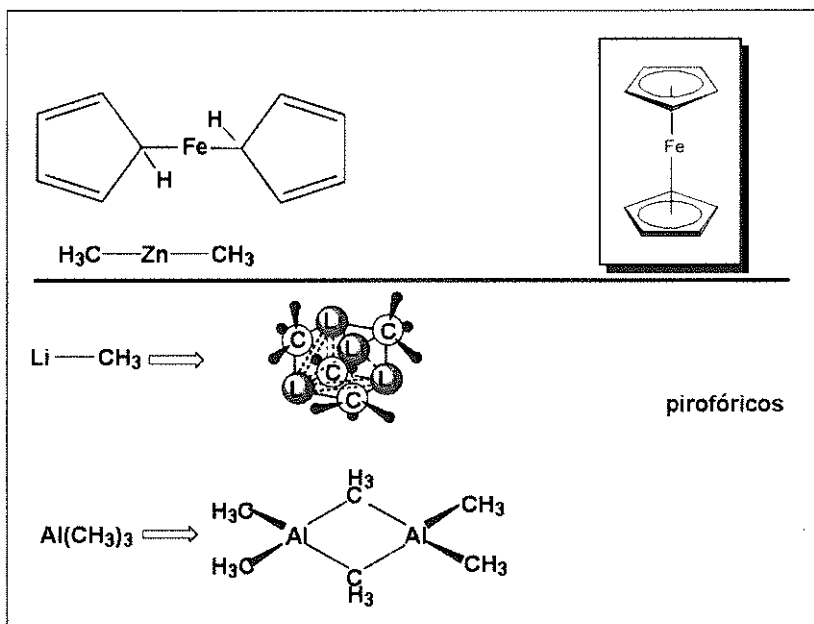
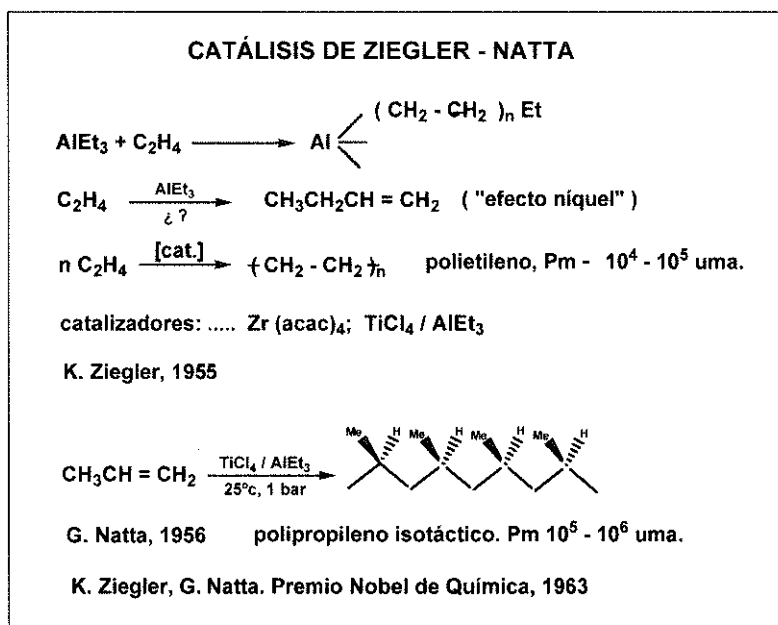


FIGURA 5



este fenómeno se le llamó el "efecto níquel". Para clarificarlo se investigaron mezclas de compuestos de casi todos los metales de transición con alquilo de aluminio, obteniéndose polímeros de excelentes propiedades con el acetilacetato de circonio y sobre todo con el TiCl_4 , en presencia de alquilo de aluminio.

FIGURA 6

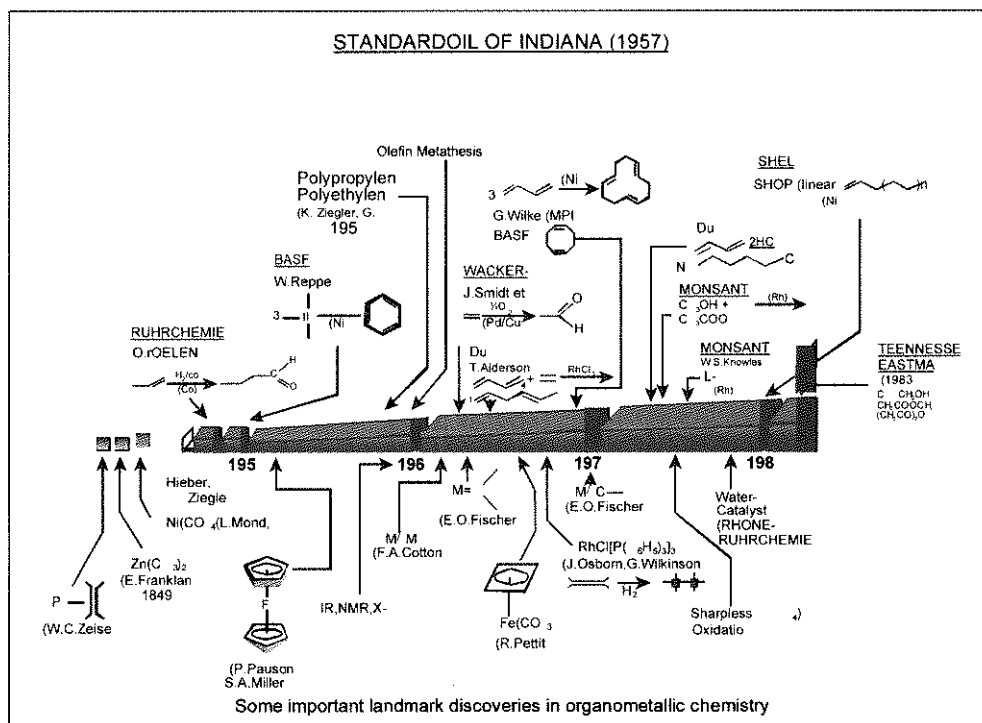


El descubrimiento de los catalizadores de Ziegler fue seguido casi de inmediato por las importantísimas innovaciones de Natta que se tradujeron en espectaculares avances en el campo específico de la polimerización, con el desarrollo de la polimerización estereoregular, y en otros relacionados con él, como la polimerización de los dienos y los alquinos, diversos procesos de copolimerización, etc. Ziegler y Natta recibieron conjuntamente el Premio Nobel de Química en 1963, y durante casi 30 años los procesos de polimerización industriales estuvieron basados muy mayoritariamente en su propuesta original. Como indicaré más adelante, en los últimos 15 años se han producido cambios trascendentales en la industria química de polimerización, merced al descubrimiento de nuevos catalizadores homogéneos de tipo metaloceno.

El desarrollo de la química organometálica en el mundo académico tuvo importantes consecuencias prácticas, de forma que cuando Fischer y Wilkinson recibieron en 1973 el Premio Nobel de Química por sus trabajos sobre los metalocenos, todos los procesos industriales que empleaban monóxido de carbono, acetileno, o etileno como materiales de partida, aprovechaban la capacidad catalítica de los metales de transición en forma de compuestos simples (sales, óxidos, etc.), o de compuestos organometálicos en fase heterogénea u homogénea. La figura recoge algunos de los grandes logros

alcanzados en Química Organometálica en sus primeros años de desarrollo (aproximadamente 1950-1985), como consecuencia de la investigación básica o fundamental (parte inferior) y muestra además su influencia en procesos comerciales que operan en gran escala y resultan en consecuencia económicamente muy rentables. El impacto económico de la catálisis mediante los metales de transición es extraordinario. Haciendo referencia sólo a la de polimerización, en 2005 la producción de polietileno lineal y de polipropileno en el mundo tuvo un valor de casi más de 17 billones de nuestras antiguas pesetas.

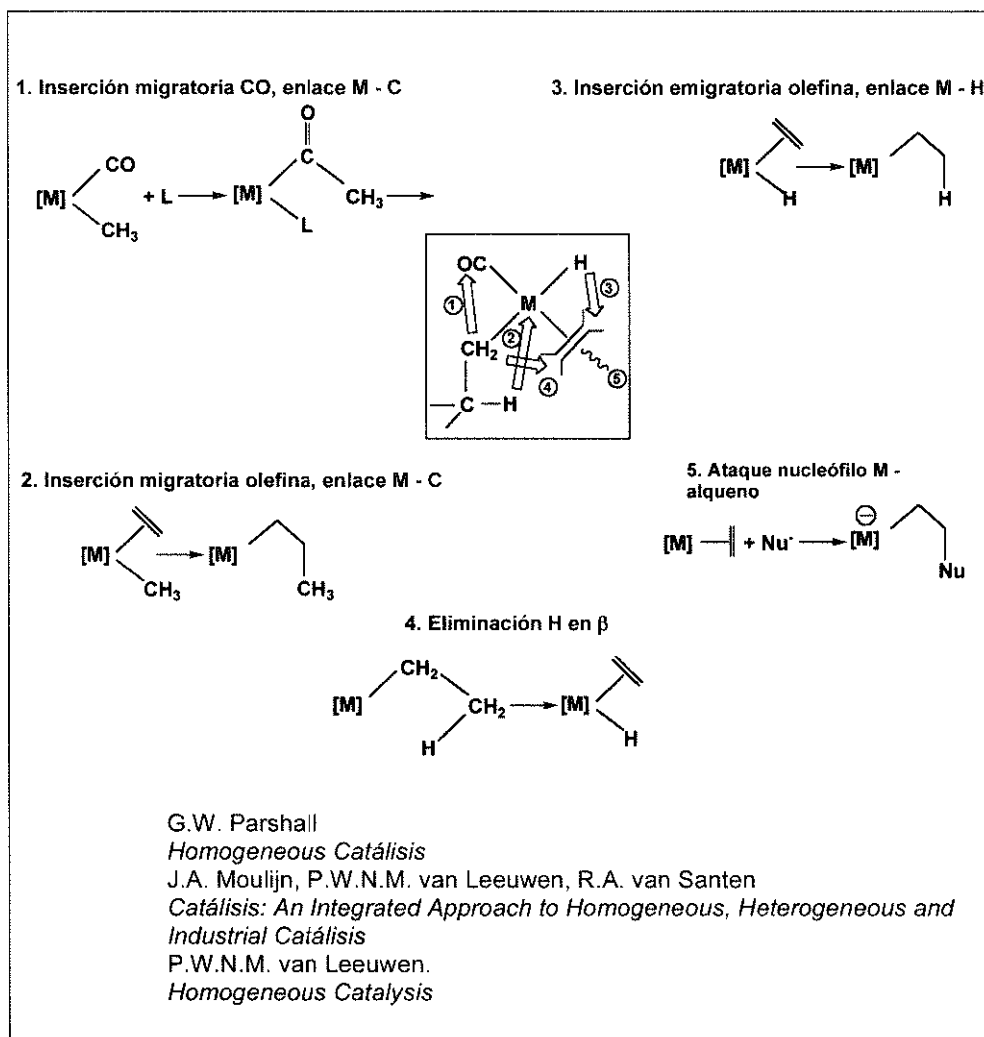
FIGURA 7



No hay duda de que ésta ha sido, y aún continúa siendo, una situación única, que no tiene parangón en la historia de la Química, y por ello procede preguntarse acerca de sus causas. Son éstas complejas y variadas, y no pueden resumirse en unos cuantos axiomas, pero de forma general pueden asociarse con la singular reactividad química que caracteriza a estas sustancias, basada en un puñado, o poco más, de reacciones básicas, que suelen definirse conjuntamente como las *reacciones elementales* de los compuestos organometálicos. Como ya se ha dicho, tal reactividad es a su vez consecuencia de la existencia de orbitales *d* en la capa de valencia del metal. Con la brevedad debida, puede imaginarse una hipotética molécula constituida por un átomo de un

metal de transición coordinado a uno de H, una molécula de CO, un grupo alquilo y una molécula de etileno (todos estos grupos son ligandos comunes, frecuentes en los compuestos organometálicos).

FIGURA 8

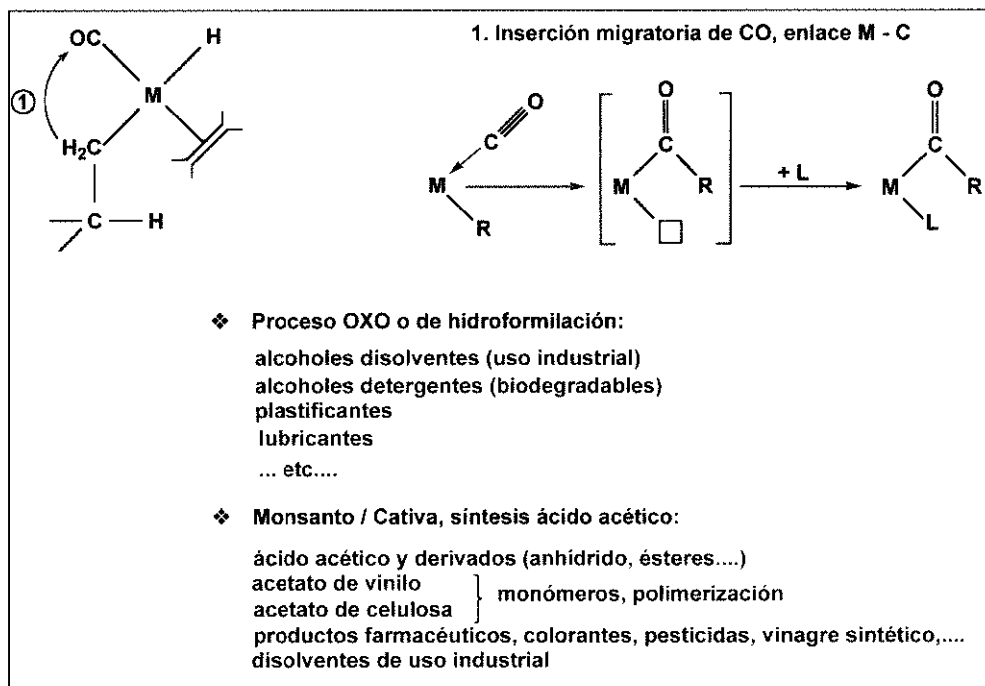


REACCIONES ELEMENTALES DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

a) La migración del grupo alquilo hasta unirse con la molécula de CO coordinada es uno de los procesos más importantes de formación de enlaces C-C y constituye una etapa básica del proceso *oxo*, o reacción de hidroformilación, y también del Proceso

Monsanto (ahora sustituido por el Cativa) para la síntesis del ácido acético, por citar sólo los ejemplos más significativos. Algunas de las aplicaciones más importantes de estas transformaciones se recogen en la figura.

FIGURA 9



b) Otra reacción importante de formación de enlaces C-C consiste en la migración de un grupo alquilo sobre una molécula de alqueno coordinada al metal (Figura 10). Este es el proceso en el que se basa el mecanismo que Cossee propuso en su día para la polimerización de las olefinas. Como se observa en la figura, un átomo de Ti de la superficie del TiCl_3 , generado *in situ*, se alquila por acción del AlEt_3 , se coordina a él una molécula etileno y a continuación se produce la inserción migratoria del alqueno en el enlace Ti-Et. Esta serie de transformaciones se repite innumerables veces, dando lugar al crecimiento de la cadena hidrocarbonada y con él a la generación de una molécula del polímero. Como ya se ha mencionado este proceso tiene hoy día una extraordinaria importancia económica. Se dice con frecuencia que vivimos en la *era de los polímeros*, tantas son sus aplicaciones que los convierten en materiales de uso cotidiano en infinidad de aspectos de la vida moderna. Algunas de estas aplicaciones se recogen en la figura 11. (Véanse fig. 10 y 11).

c) Los alquenos coordinados también pueden experimentar el ataque de un átomo de H. Inicialmente se produce un grupo alquilo que sigue unido al metal, pero en pre-

FIGURA 10

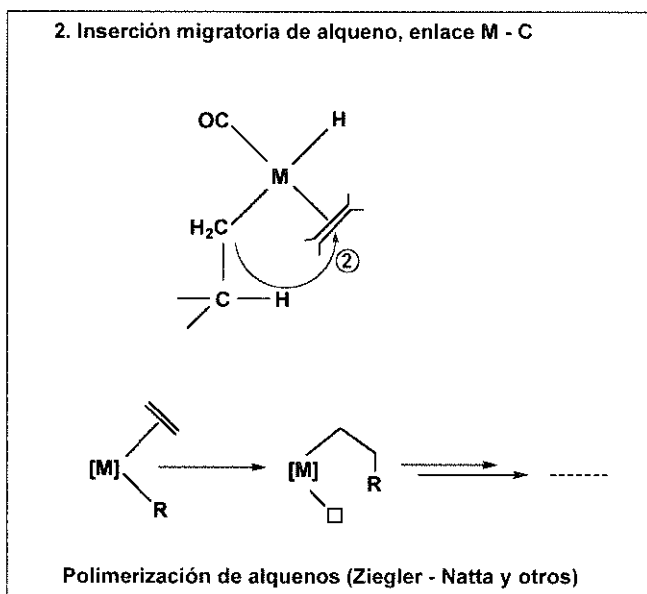
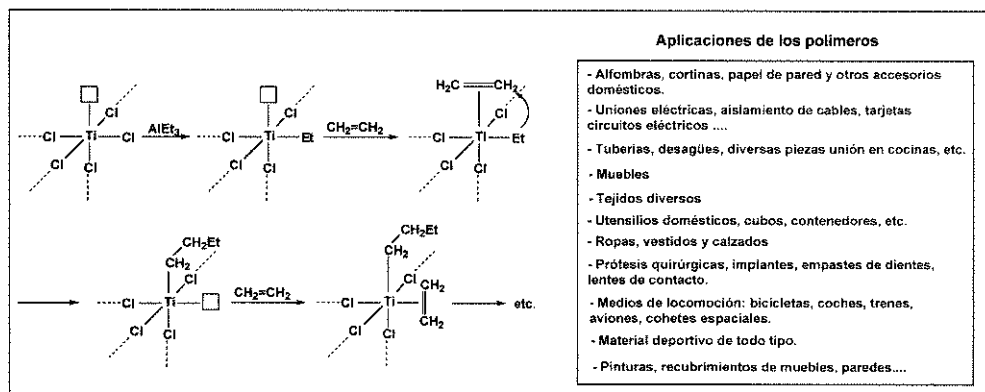


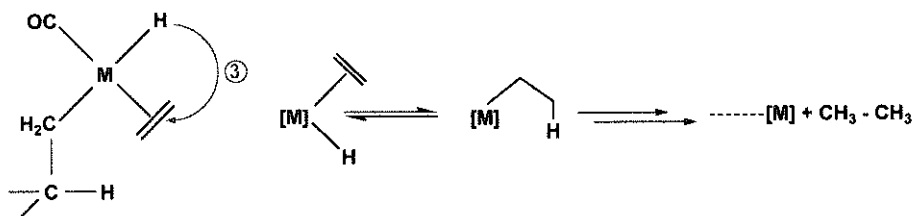
FIGURA 11



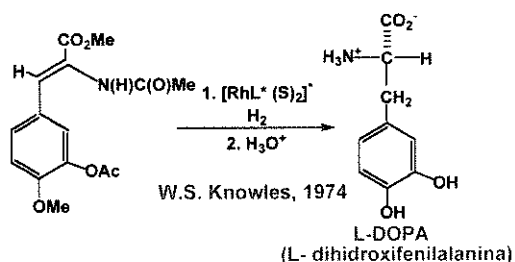
sencia de H_2 (por ejemplo, durante las reacciones de hidrogenación), el resultado final es la transformación de un alqueno en un alcano y aunque esta transformación pudiera parecer no ya trivial, sino incluso superflua, tiene en ciertos casos una importancia excepcional, siendo un ejemplo muy representativo la síntesis enantioselectiva de la L-DOPA, utilizando un catalizador de Rh que contiene un ligando quiral. La L-DOPA es el fármaco más eficaz de todos los conocidos para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson; su síntesis mediante una metodología organometálica catalítica abarató enormemente su costo y permitió su aplicación generalizada a los enfermos de Parkinson; Knowles, responsable de este proceso, fue galardonado con el Premio Nobel de Química de 2001, compartido con Sharpless y Noyori. (Véase fig. 12).

FIGURA 12

3. Inserción migratoria de alqueno, enlace M - H



- Hidrogenación de alquenos (otras reacciones de hidrogenación de cetonas, iminas...)
- Hidrogenación asimétrica: L-DOPA (W.S. Knowles, Monsanto, 1974. Premio Nobel de Química 2001, (R. Noyori y K.B. Sharpless))



d) Alternativamente, el grupo alquilo unido al metal puede transferir a éste uno de los átomos de H unidos al de C que se encuentra en la posición β , con el resultado de la formación de un ligando hidruro y otro alqueno; en muchas ocasiones éste último se separa fácilmente del metal. Este proceso es muy poco costoso en términos energéticos y constituye la etapa final de algunas transformaciones catalíticas en las que se produce el crecimiento gradual de una cadena hidrocarbonada, por ejemplo la polimerización de los alquenos ya aludida, o el proceso Fischer-Tropsch para la síntesis de las gasolinas sintéticas (éstas son todavía más caras que las que se obtienen del petróleo pero se han producido en gran escala en situaciones especiales como las vividas en Alemania durante la 2ª Guerra Mundial, o en la República de Sudáfrica en el período del *apartheid*). (Véase fig. 13).

e) Es importante mencionar también que algunos complejos de los metales de transición son capaces de romper enlaces C-C tan fuertes como los de los alquenos y los alquinos, en una reacción denominada de *metátesis de alquenos*, o de *alquinos*, que probablemente es la transformación sintética más innovadora descubierta en las últimas décadas. Un poco más adelante volveré a tratar esta transformación de extraordinaria importancia académica y aplicada. (Véase fig. 14).

f) Hay todavía dos reacciones elementales más que debo mencionar, las denominadas *adición oxidante* y *eliminación reductora*, relacionadas entre sí (como algunas

FIGURA 13

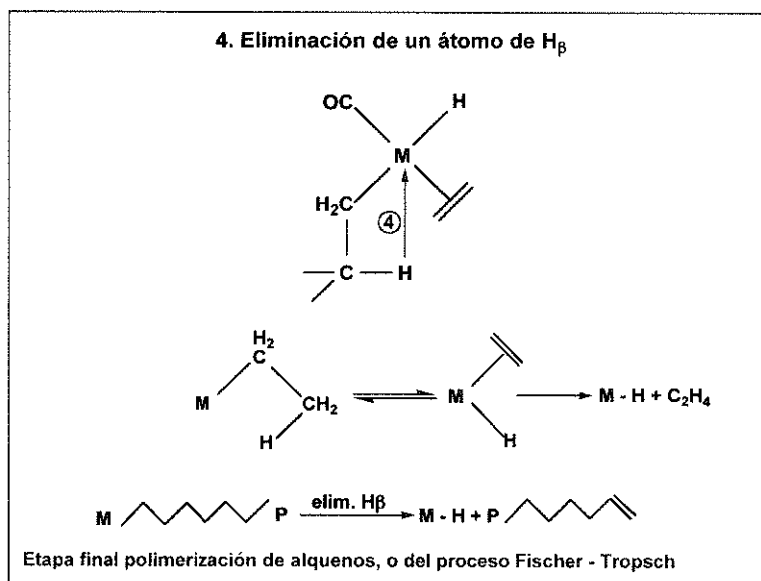
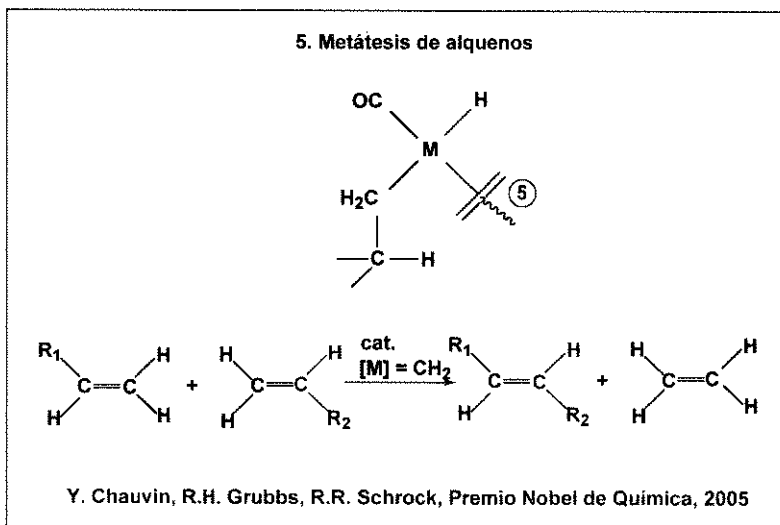


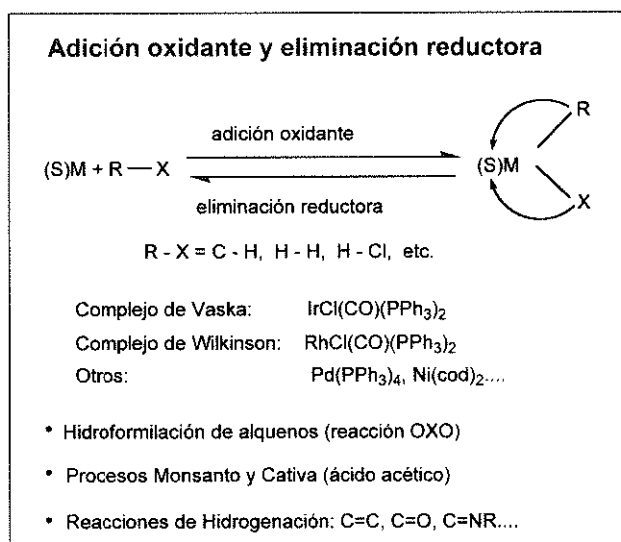
FIGURA 14



otras que he descrito) mediante el principio de la reversibilidad microscópica. No son, necesariamente, reacciones organometálicas, pero con mucha frecuencia implican la formación o la ruptura de enlaces M-C, y ello justifica su consideración como tales. El concepto de adición oxidante tuvo un gran impacto –que se conserva aún esencialmente intacto– en la síntesis moderna. La síntesis química consiste, en esencia, en una combinación de diversas operaciones de ruptura de enlaces que ya existen y de

formación de otros nuevos, de manera que la adición oxidante es capaz de provocar la escisión de los enlaces R-X (C-H, C-halógeno, H-halógeno, u otros) y situar de este modo los dos fragmentos que resultan sobre el metal, facilitando su participación en la formación de nuevos enlaces, merced al subsiguiente ataque a una molécula o grupo S, asimismo coordinado al átomo metálico.

FIGURA 15

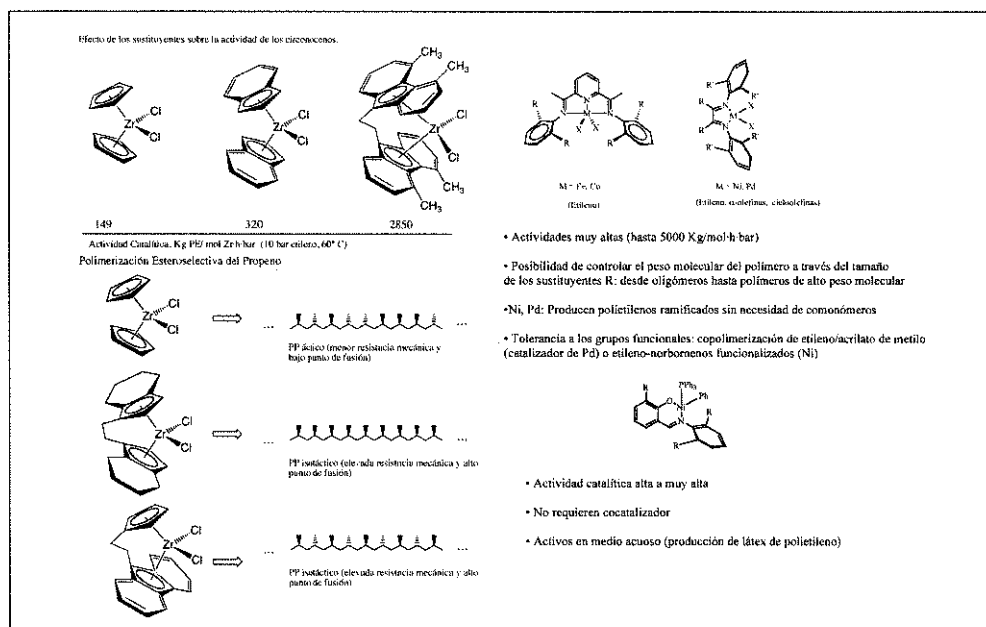


Tras 30 años de intenso esfuerzo investigador, hacia comienzos de la década de 1980 la Química Organometálica se había convertido en una disciplina bien estructurada, asentada sobre sólidos principios teóricos, y caracterizada por modos de reacción originales, desconocidos en otras áreas de la Química, de los que se podía esperar una casi ilimitada aplicación a la resolución de problemas sintéticos específicos. Los trabajos efectuados en los últimos 25 años han confirmado con creces estas expectativas, y aunque todavía existen importantes metas por alcanzar, -retos difíciles que han resistido la iniciativa continuada de los mejores grupos de investigadores del mundo en este campo- el progreso ha sido extraordinario. El descubrimiento de nuevas estructuras y de modos de enlace inéditos ha continuado, aunque como es lógico, con ritmo más acompasado. Pero en cambio, las aplicaciones en síntesis, tanto de laboratorio como industrial, se han producido con una velocidad vertiginosa, permitiendo el desarrollo de nuevos procesos, de entre los que se podrían destacar los que se mencionan a continuación.

SÍNTESIS MEDIANTE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS. APLICACIONES CATALÍTICAS

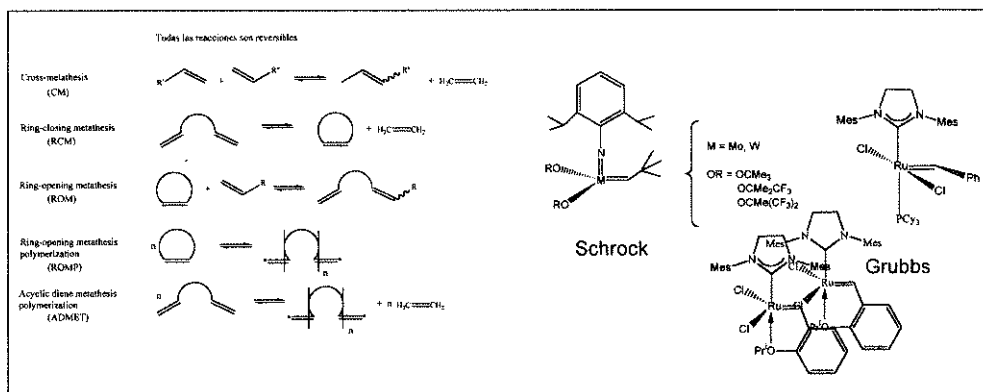
1. *Catálisis de polimerización:* en la década de los años 1990, tras casi 40 años de desarrollo de la catálisis Ziegler-Natta, se descubrieron dos tipos muy diferentes de catalizadores homogéneos. De una parte los metallocenos de los metales de transición más electropositivos (Sc, Ti, Zr, etc.) con aluminoxanos como cocatalizadores, y de otra alquilo de Ni y de Pd, es decir de metales muchos menos electropositivos, compatibles con los grupos funcionales polares, y más resistentes a la acción del oxígeno y la humedad ambientales.

FIGURA 16



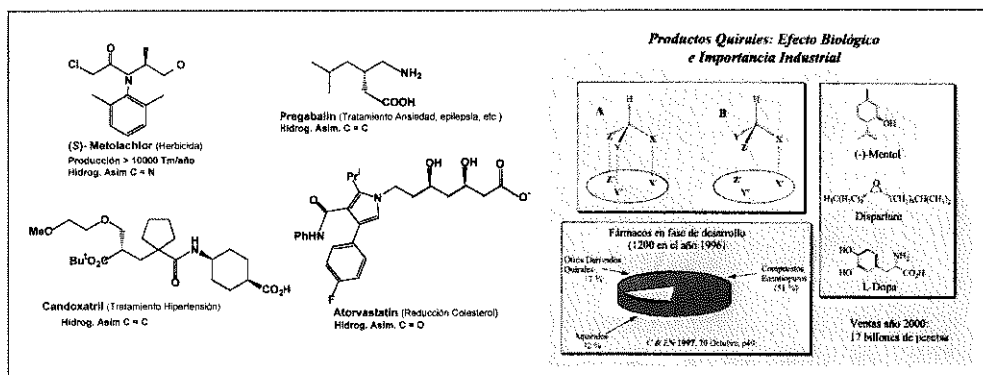
2. *Metátesis de olefinas:* Como ya se ha dicho, es probablemente la metodología sintética más original e innovadora de las últimas décadas. Es de hecho una reacción sorprendente porque, bajo condiciones de reacción muy suaves, se rompen catalíticamente los enlaces dobles C-C de dos moléculas de olefinas, enlaces muy fuertes y por tanto muy difíciles de escindir, y se recombinan los fragmentos que resultan formando otras olefinas distintas. Se conocen muchas variantes de la transformación básica, algunas de las cuales tienen importancia en la síntesis de polímeros, mientras que otras se emplean para la producción de sustancias de alto valor añadido: medicamentos, insecticidas, etc. El mecanismo de la reacción fue propuesto por Chauvin, mientras que Schrock y Grubbs desarrollaron las aplicaciones del proceso bajo condiciones de catálisis y consiguieron catalizadores de gran eficacia. Los tres fueron distinguidos el pasado mes de Octubre con la concesión del Premio Nobel de Química de 2005.

FIGURA 17 Y 18



3. *Catálisis asimétrica*: Se ha convertido en uno de los campos más atractivos y fértiles de la síntesis química moderna y constituye un área de extraordinaria importancia fundamental, y al mismo tiempo de desarrollo aplicado multimillonario, con una trascendencia social inalcanzable para otras áreas de la química (fármacos como la L-DOPA; herbicidas, insecticidas, y otros productos esenciales para el desarrollo de la agricultura intensiva; aromas, perfumes, etc.).

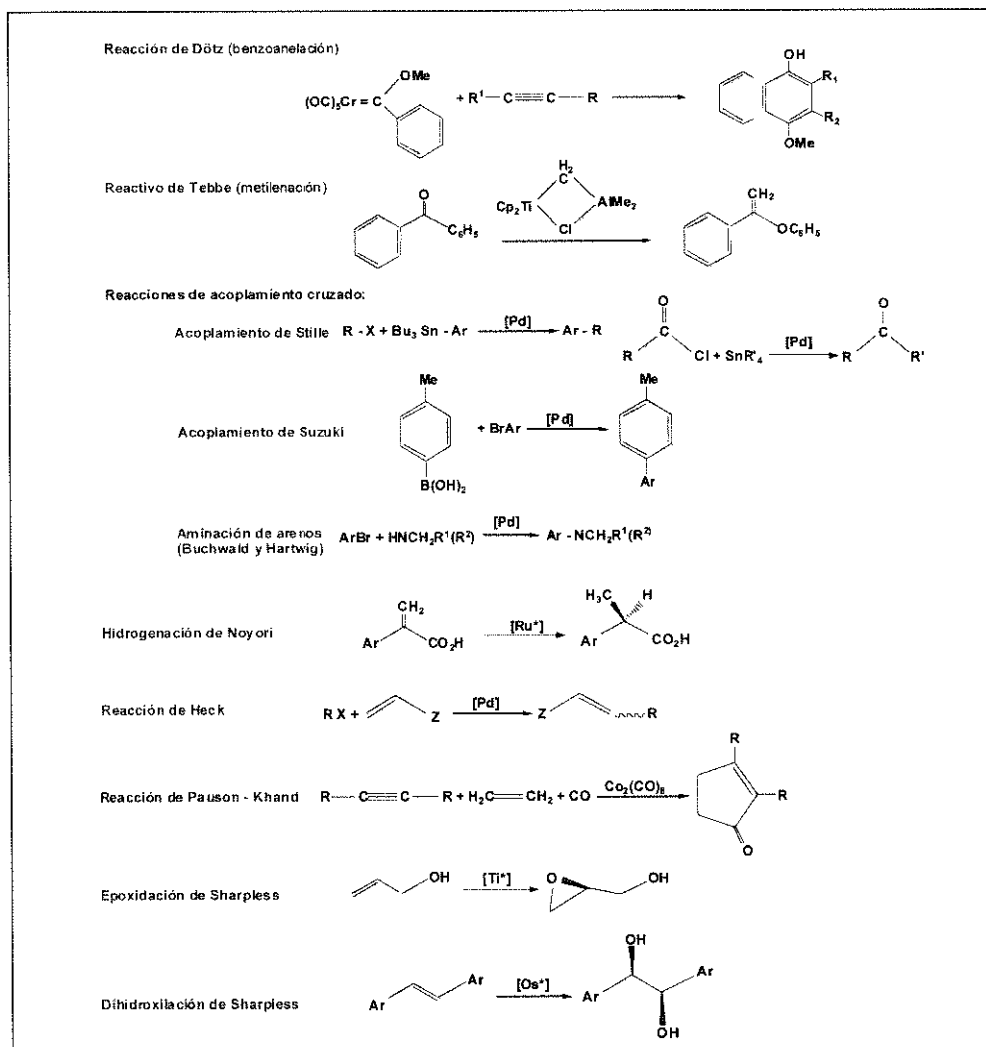
FIGURA 19



4. *Desarrollo de procedimientos estándar de síntesis mediante compuestos organometálicos*: Además de las transformaciones que he descrito, que se llevan a cabo en la industria en diferentes escalas de producción, se han desarrollado otras muchas como procedimientos regulares, de laboratorio. Las siguientes figuras recogen algunos de estos métodos ampliamente utilizados en la síntesis orgánica moderna. (Véase fig. 20).

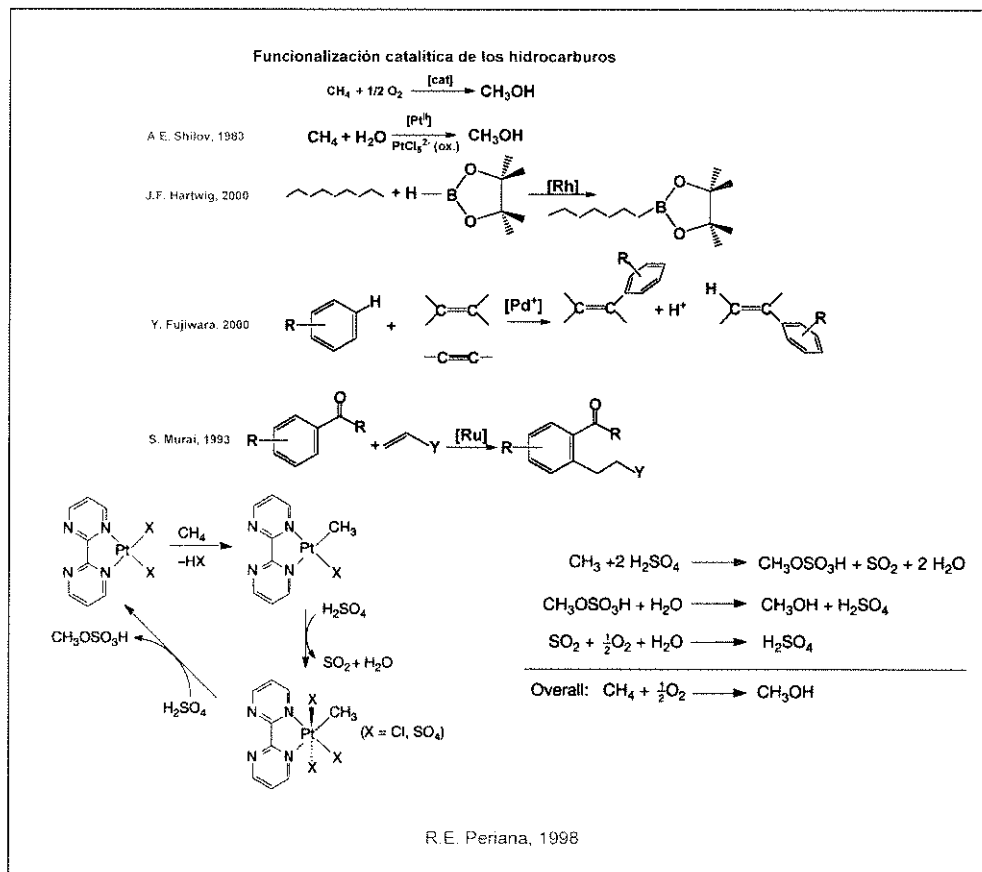
5. *Funcionalización catalítica de los enlaces C-H*: Constituye uno de los grandes retos de la química organometálica actual, que se viene investigando intensamente desde hace un par de décadas, con resultados importantes pero aún muy lejos de los

FIGURA 20



objetivos finales. La conversión catalítica del CH_4 en, por ejemplo CH_3OH , sería de una extraordinaria importancia económica. El CH_3OH es una materia prima clave en la industria química, y por otro lado el CH_4 es el componente principal del gas natural, y en consecuencia una sustancia muy abundante, relativamente económica, que en estos momentos se utiliza casi exclusivamente como combustible. Las investigaciones desarrolladas en este campo han permitido avances muy notables, entre los que destacan los que se presentan en la figura. (Véase fig. 21).

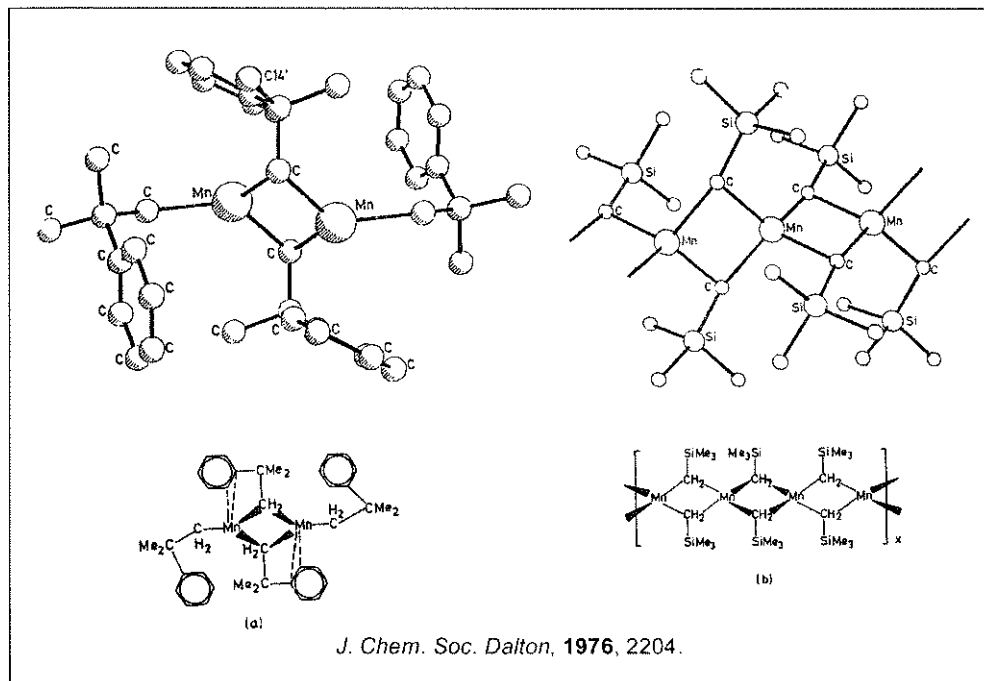
FIGURA 21



EL DESARROLLO DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA EN LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Como he referido con anterioridad, mi actividad investigadora en Química Organometálica comenzó a finales de 1974, al iniciar mi estancia posdoctoral en el Imperial College de Londres bajo la supervisión del Profesor Wilkinson. De mi trabajo durante este período puede mencionarse la síntesis y la caracterización de diversos alquilos binarios de Mn, que contienen grupos alquilo que no pueden descomponerse mediante la eliminación de H_β . Son compuestos de número de coordinación bajo (3 ó 4), con orbitales parcialmente ocupados en la capa de valencia del metal y en consecuencia muy reactivos, hasta el punto de arder de inmediato si se ponen en contacto con el aire. Tienen estructuras realmente singulares y por ser los primeros de su clase están reseñados en muchos textos de Química Inorgánica y de Química Organometálica. Menciono

FIGURA 22



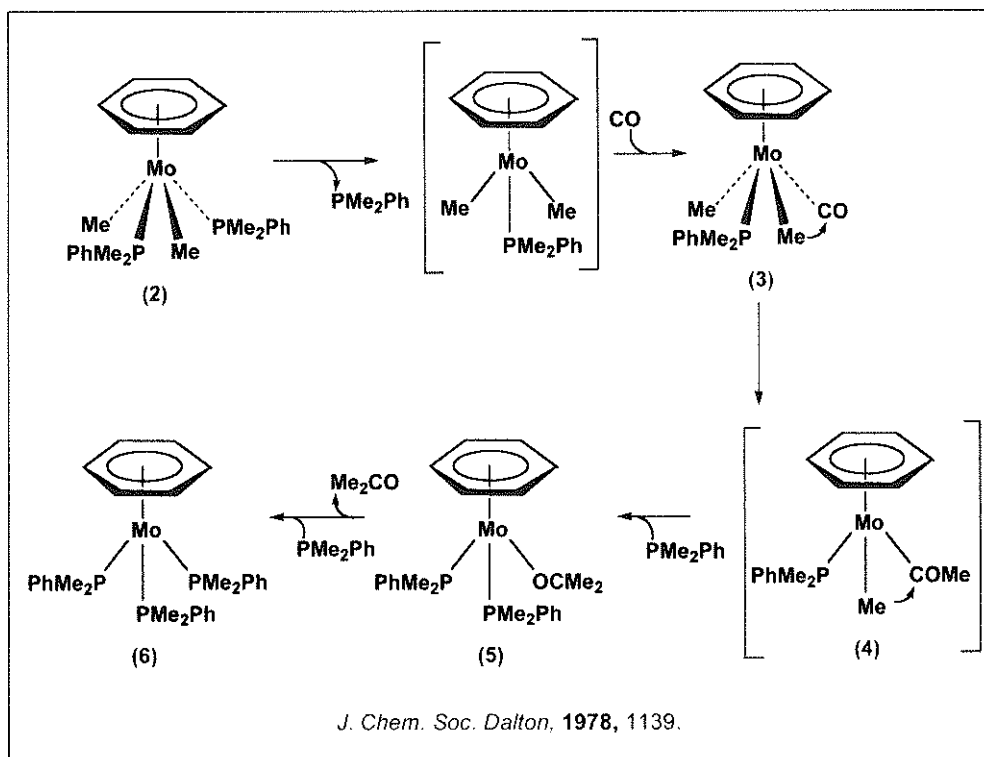
también la preparación de diversos alquilos de molibdeno que contienen además un hidrocarburo aromático, benceno o tolueno, coordinados al átomo metálico.

Son, por tanto, compuestos de tipo areno, que cuando se hacen reaccionar con CO eliminan reductoramente acetona. Y por último, de este período hago también referencia a otros alquilos y acilos de molibdeno, y a algunos hidruros complejos de este elemento que estudié en aquellos años, junto con otros hidruros del wolframio, elemento parecido al molibdeno, por pertenecer como él al G 6 de la Tabla Periódica.

Regresé a Sevilla en Septiembre de 1977 y aquí, en nuestra Universidad, durante estos casi 30 años, se ha desarrollado la práctica totalidad de mi carrera. De manera resumida, el trabajo efectuado se podría agrupar en cinco grandes líneas, que ilustro, siempre con la brevedad debida, mediante algunos ejemplos representativos.

1. *Compuestos de Ni, Pd y Pt con enlaces sigma metal-carbono*, es decir, alquilos y arilos de estos metales. El estudio de diversos alquilos de níquel constituyó el primer tema de trabajo que desarrollamos en Sevilla, y se ha extendido en el tiempo hasta fechas muy recientes, prácticamente hasta estos momentos, superponiéndose en los últimos 10 - 15 años con el desarrollo y estudio de los compuestos análogos de paladio, y en menor medida de platino. Durante las primeras etapas se estudiaron diversos mono y dialquilos de níquel, que se estabilizan mediante ligandos auxiliares de tipo fosfina, y sus reacciones de carbonilación para formar los correspondientes acilos.

FIGURA 23



Más adelante se aisló y caracterizó un compuesto metalacíclico de níquel de muy interesante reactividad frente al CO, el CO₂ y el formaldehído. En fechas más recientes se ha descrito el metalaciclo análogo de paladio y se han estudiado sus reacciones con diversos ácidos, con la finalidad de obtener evidencia experimental sobre la reacción de ciclometalación, observándose además una inesperada y muy infrecuente reacción de eliminación de un grupo fenilo en posición beta. También se han estudiado compuestos cíclicos de tipo enolato, encontrándose que el Pd(II), ácido de Lewis blando, prefiere la coordinación al átomo de C, asimismo blando, de la función enolato, mientras que en los compuestos análogos de Ni(II) se genera inicialmente el O-enolato (ácido y base de Lewis ambos con carácter duro).

2. *Activación de moléculas insaturadas mediante complejos de Mo y W.* Constituyó, como la anterior, una de las líneas iniciales del trabajo en Sevilla y se extendió hasta los primeros años 1990, dando origen a diversos compuestos moleculares sencillos que contienen moléculas simples, insaturadas, es decir, con enlaces múltiples entre sus átomos, (N/N, C=C, C=O, etc.), coordinadas a átomos de Mo y W. Se prepararon y caracterizaron diversos compuestos de N₂ y de C₂H₄, como los que se muestran en la figura, y también algunos de dióxido de carbono. Todos ellos se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X, presentando los de C₂H₄ y los de CO₂ la

FIGURA 24

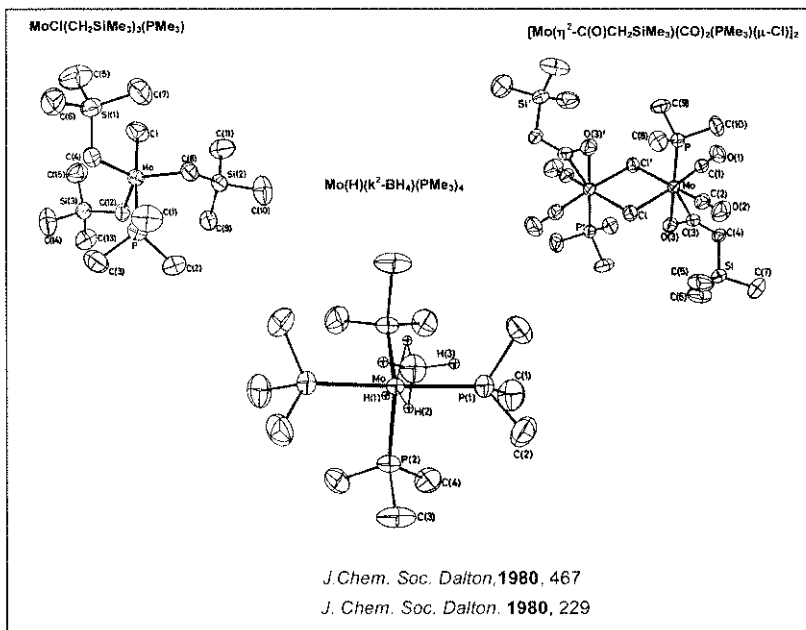


FIGURA 25

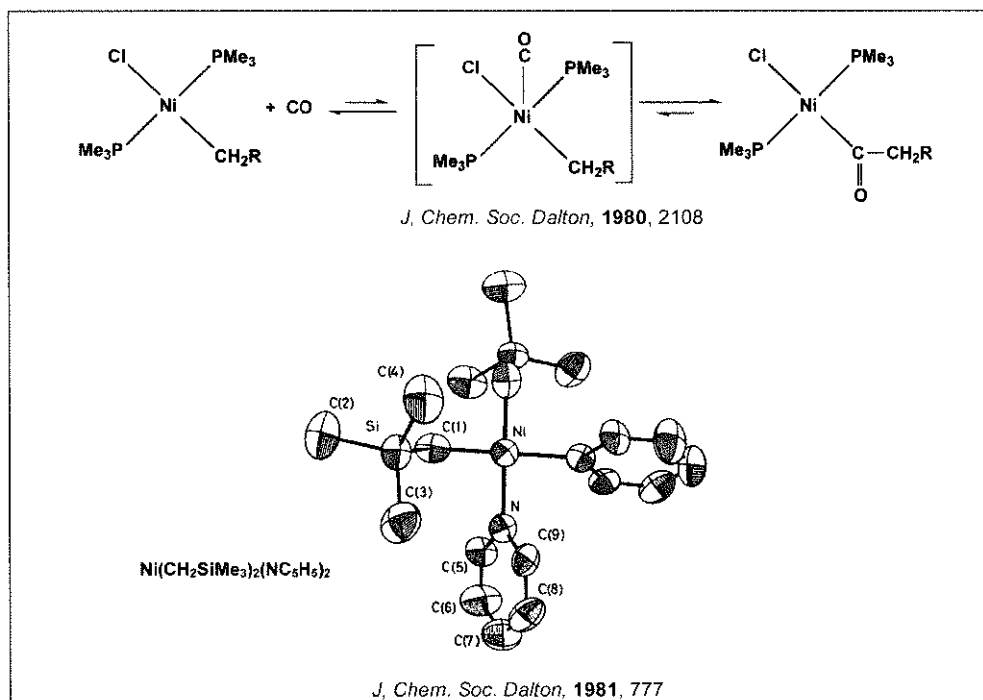
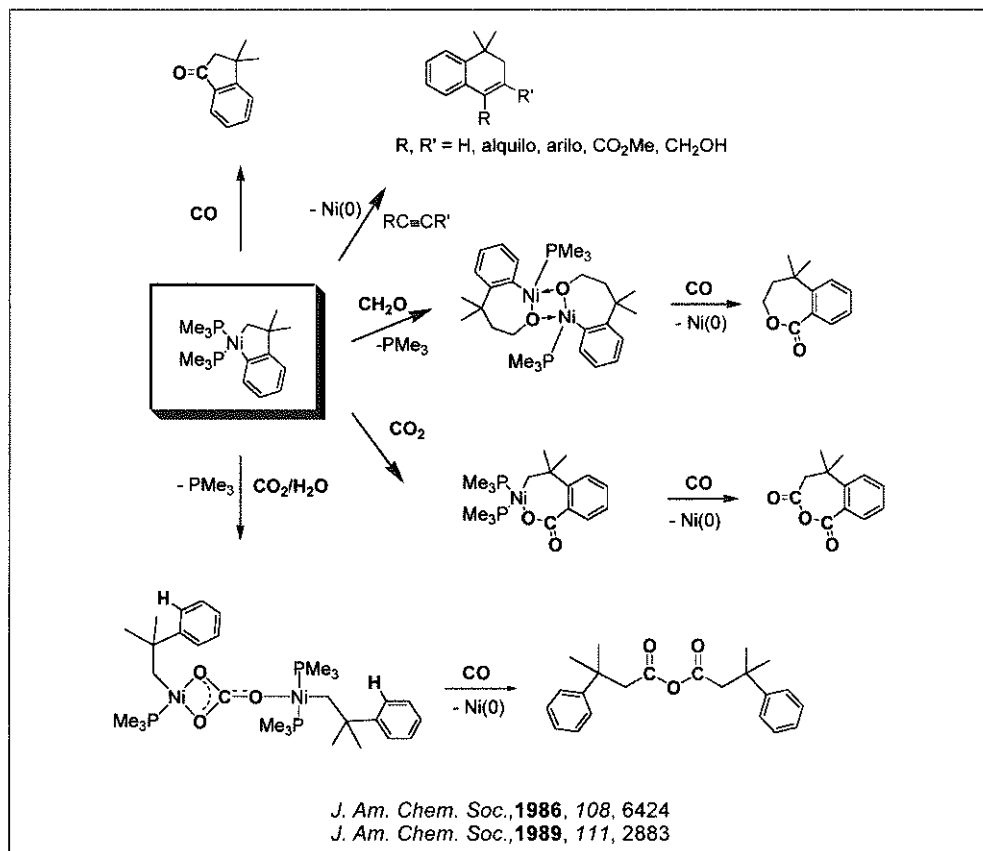


FIGURA 26



peculiaridad estructural de tener los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}=\text{O}$ coordinados en posiciones *trans* y con conformación alternada uno respecto al otro, aunque eclipsada en relación con los correspondientes enlaces del plano perpendicular a este eje de coordinación. La reacción de los complejos de etileno con CO_2 resultó de gran interés puesto que permitió la generación de una molécula de ácido acrílico (coordinado como anión acrilato) como resultado del acoplamiento de estas dos moléculas insaturadas en la esfera de coordinación del metal. La estructura del complejo de wolframio se determinó mediante difracción de neutrones, y tanto en este compuesto como en el de molibdeno, el grupo acrilato se puede hidrogenar bajo condiciones homogéneas, suaves, produciendo propionato. La reacción global constituye un modelo estequiométrico ideal para el aprovechamiento del CO_2 y el etileno. Estos estudios relacionados con la activación del CO_2 dieron también lugar a diversos carbonatos con estructuras interesantes, como los que se muestran en la figura, y permitieron el estudio del comportamiento dinámico de los aductos dobles de CO_2 , demostrándose que los isómeros rotacionales que existen en disolución se intercambian unos con otros a través de un mecanismo concertado, en

FIGURA 27

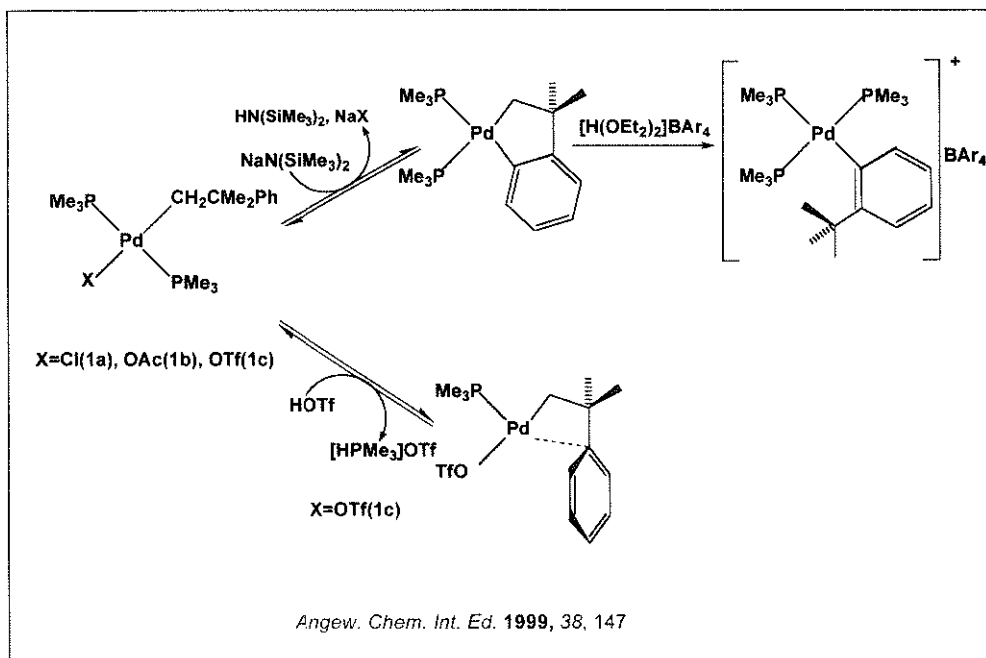


FIGURA 28

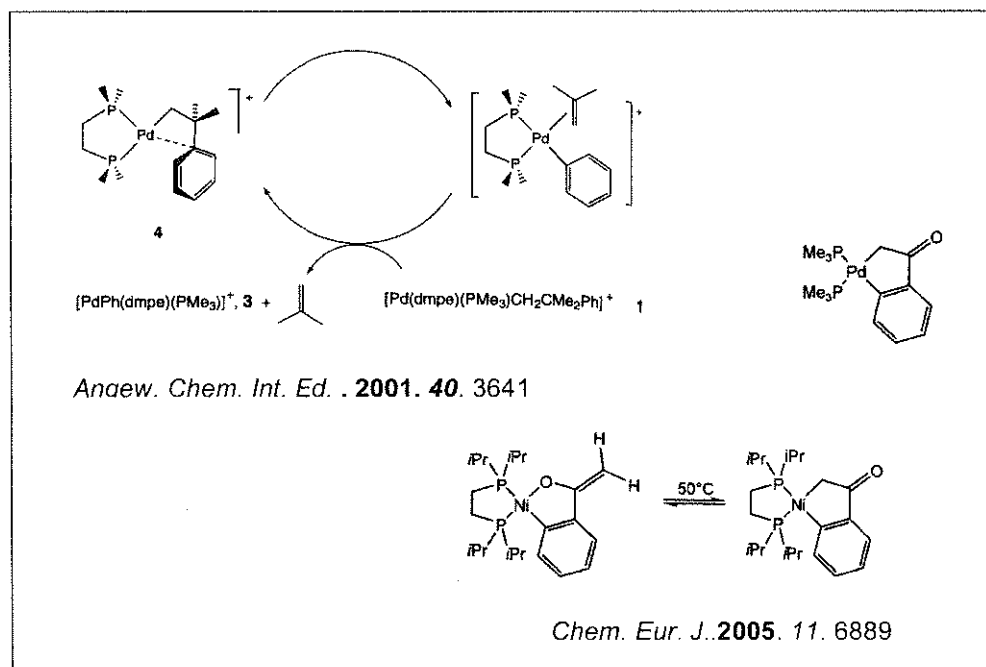


FIGURA 29

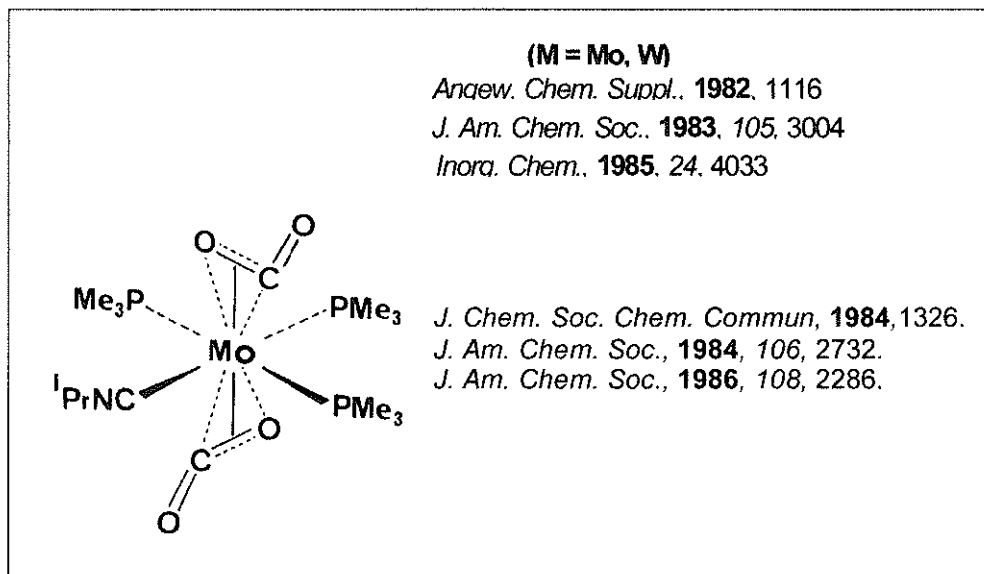


FIGURA 30

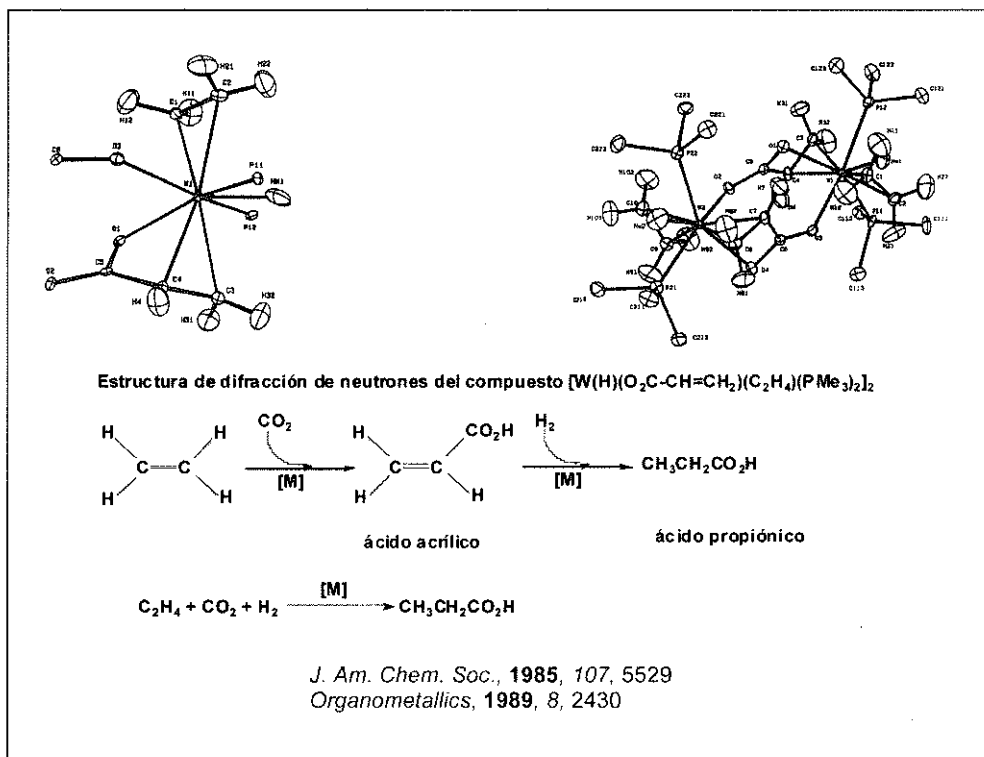
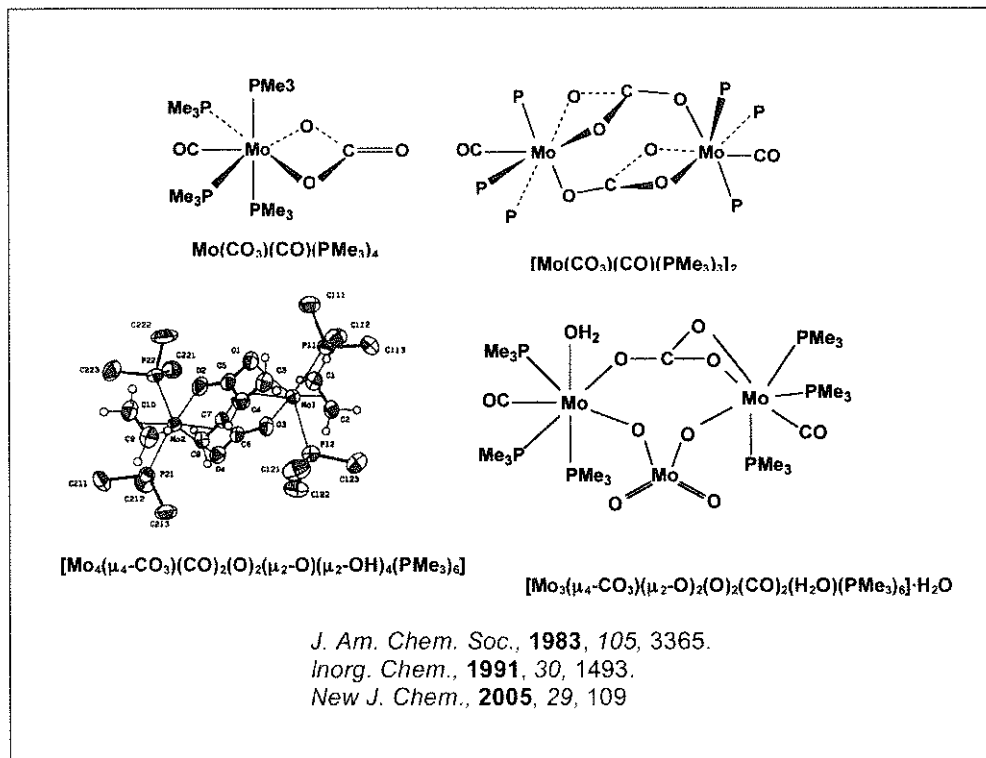


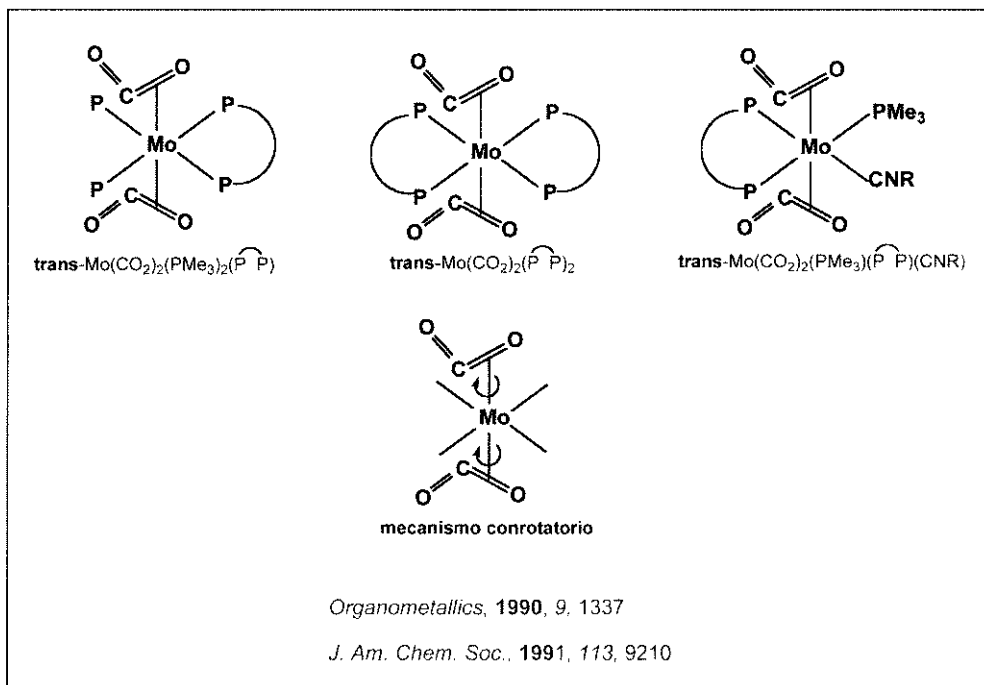
FIGURA 31



el que las dos moléculas de CO_2 giran de manera sincronizada y en el mismo sentido. Para demostrar este mecanismo, seleccionándolo entre un total de cuatro que se consideraron viables, fue necesario preparar compuestos con distintos ligandos, como se muestra en la Figura 32.

3. *Acilos de Mo y W.* Como antes discutí, una de las reacciones organometálicas elementales, que constituye una etapa clave de diversas transformaciones catalíticas industriales en fase homogénea, es la denominada inserción migratoria del monóxido de carbono en los enlaces M-C, reacción que convierte a un alquilo metálico en el correspondiente acilo. En diversos trabajos realizados entre aproximadamente 1980 y 1996 estudiamos intensamente este proceso, y también su análogo que hace uso de los isonitrilos orgánicos como moléculas insaturadas, pseudo-iseoelectrónicas del CO, utilizando para ello los complejos de Ni y Pd a los que antes hice referencia, y también los de Mo y W que discutiré a continuación. Con referencia a estos últimos, pusimos de manifiesto que la inserción del CO puede dar lugar a acilos de diferentes características estructurales, η^1 , η^2 o agósticos, siendo estos últimos entonces desconocidos a pesar de su posible participación como intermedios de esta reacción organometálica fundamental, y también se demostró que las especies alquil carbonilo, acilo agóstico y acilo dihapto, pueden coexistir en equilibrio en disolución, observación que apoya

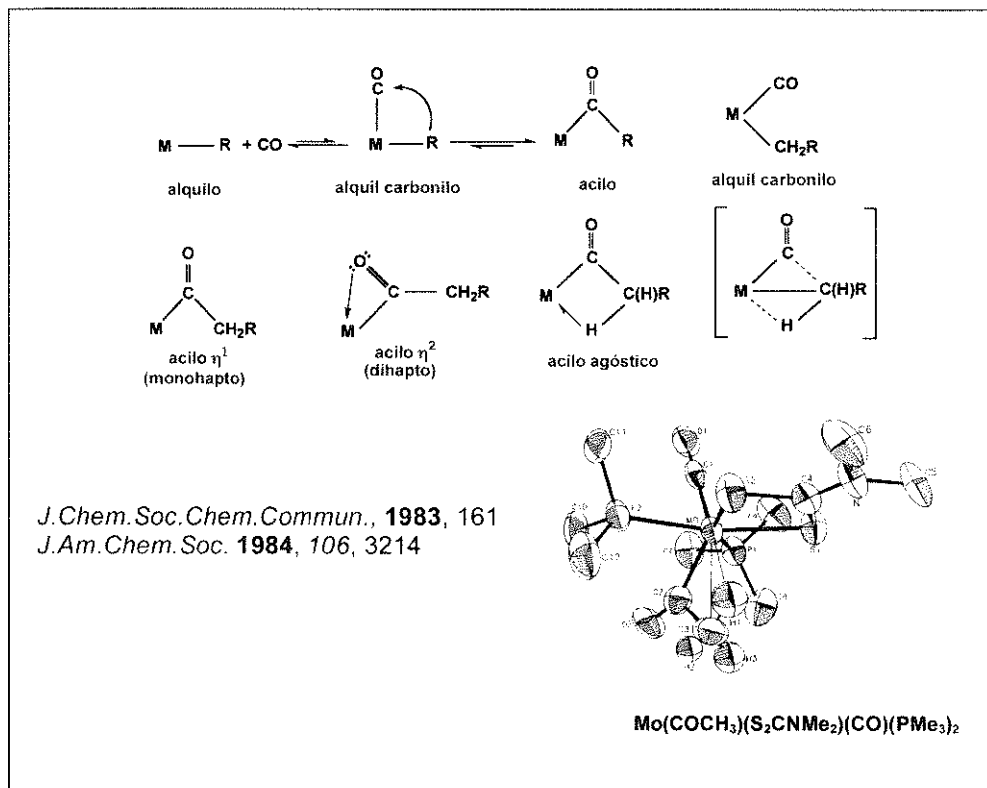
FIGURA 32



la posible participación del acilo agóstico en el curso de la reacción de inserción. Para los iminoacilos (Figura 35), se encontraron modos de coordinación mono y dihapto, análogos a los de los acilos, que en diversos complejos de níquel se encuentran en equilibrio. Empleando un grupo alquilo voluminoso resultó posible caracterizar por vez primera un iminoacilo dihapto de níquel mediante difracción de rayos X. A diferencia de los acilos, la estructura agóstica no se ha encontrado en ninguno de los sistemas investigados, pero en su lugar se ha verificado una estructura trihapto que se denomina de azaalilo, que resulta de una tautomería de las formulaciones anteriores y también se ha demostrado empleando complejos de paladio, otra estructura tautómera, la de enamina. Relacionando los dos procesos que discuto en estos momentos, a saber, las inserciones del monóxido de carbono y los isonitrilos orgánicos en los enlaces metal-carbono, se demostró en una serie de complejos de molibdeno con ligandos bidentados nitrogenados que la estructura de tipo isonitrilo/dihaptoacilo es termodinámicamente más estable que la isómera de carbonilo/dihaptoiminoacilo.

Antes de cerrar este capítulo y discutir los resultados obtenidos al analizar los compuestos de otros metales de transición, es obligado señalar que se han estudiado intensamente durante casi 20 años otros muchos compuestos de Mo y W en estados de oxidación cero, +2, +3, +4 y +6, fundamentalmente. Como muestra representativa incluyo en la Figura 39 algunos de ellos: haluros, complejos con ligandos oxo y también imiduros.

FIGURA 33



J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1983**, 161

J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 3214

4. *Activación de los enlaces carbono-hidrógeno mediante complejos de Rh e Ir.*
A comienzos de la década de los años 1990 nuestro grupo inició una nueva línea de trabajo dedicada al estudio de la activación de los enlaces C-H de moléculas orgánicas sencillas, línea que con el paso de los años se ha extendido al estudio análogo de otros enlaces comunes, como los C-C y C-O.

Diversos complejos de Rh(I) y sobre todo de Ir(I), estabilizados mediante ligandos tridentados de tipo hidrottris(pirazolil)borato, inducen con gran facilidad la rotura de enlaces C-H olefínicos, como los del etileno, o aromáticos, como los del benceno, originando en este último caso un complejo que tiene dos grupos fenilo coordinados y una posición de coordinación casi vacante, puesto que la molécula de N_2 se disocia con gran facilidad. Esta especie tiene una reactividad singular, según se muestra en el esquema para la formación de un carbeno de Fischer partir de una molécula de THF, y en otros ejemplos que discutiré en los próximos minutos. Se pueden generar otros intermedios, asimismo muy reactivos, utilizando otros materiales de partida, tal el complejo de isopreno de la Figura 40, que origina carbenos de Fischer en sus reacciones con el anisól, la N,N-dimetilanilina e incluso el éter etílico.

FIGURA 34

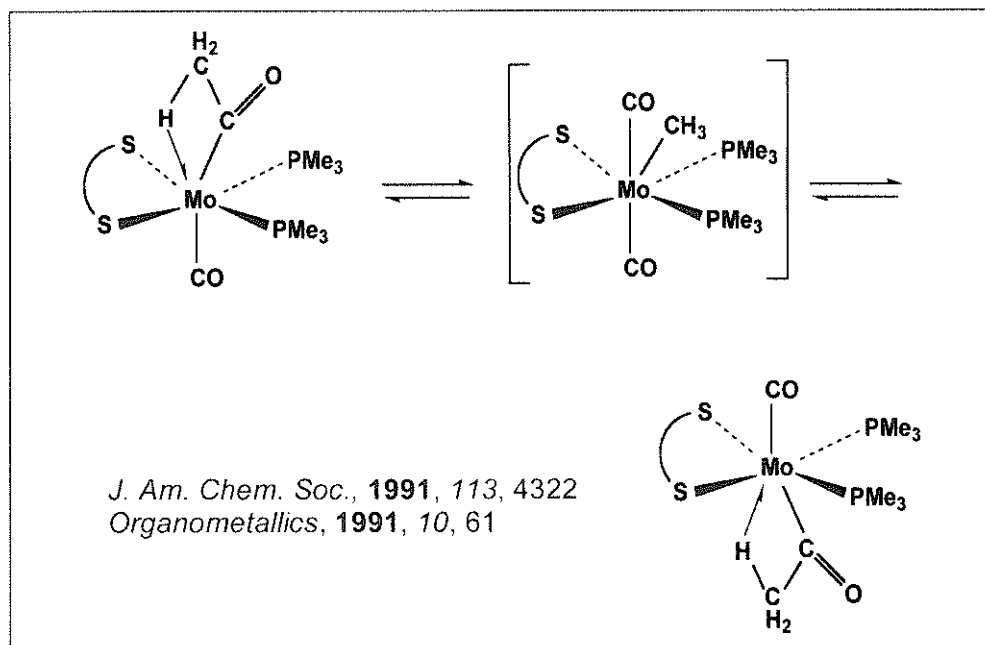


FIGURA 35

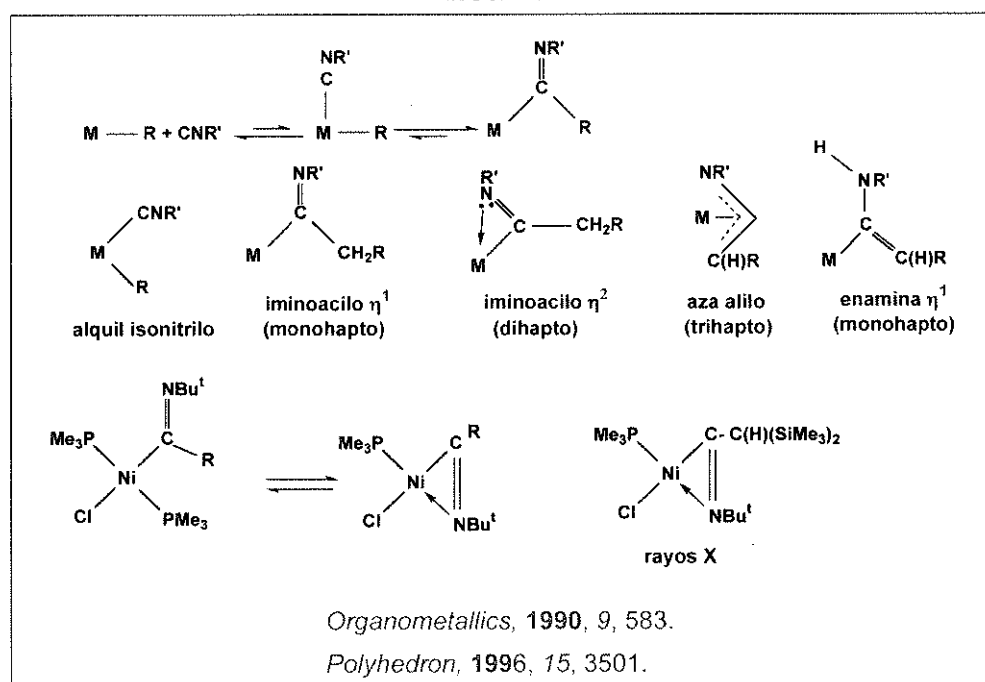
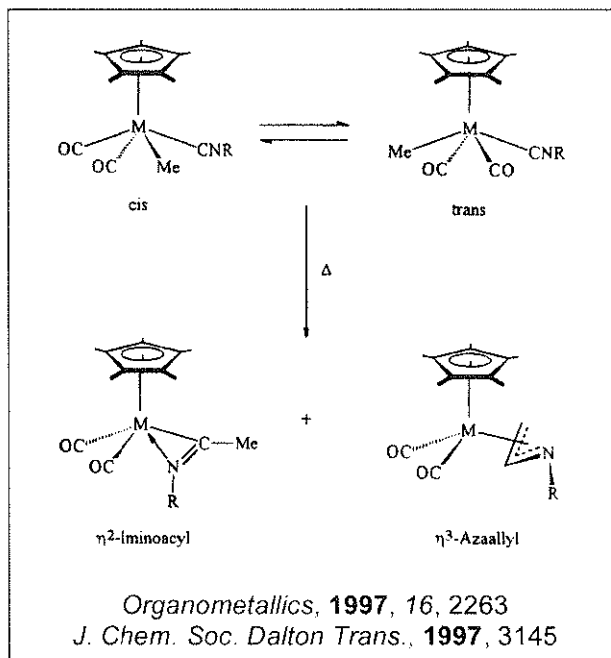


FIGURA 36



Muchas de estas reacciones de activación de enlaces C-H van seguidas de la formación de enlaces C-C, lo que acrecienta su importancia en síntesis. La siguiente figura recoge algunos de los sistemas estudiados, a saber, la dimerización de olefinas sencillas como el eteno y el propeno, la formación de iridapirroles por acoplamiento de un ligando alquénilo y un nitrilo orgánico coordinado o la producción de un éter bencílico a partir de benceno y dimetoxietano, previa activación de un enlace C-H de cada una de estas moléculas.

La facilidad con que se generan complejos de Ir con ligandos hidruro y alquilideno coordinados simultáneamente al átomo metálico ha permitido estudiar algunas reacciones elementales de estos sistemas como las eliminaciones de H en posiciones alfa y beta. Por ejemplo, la protonación del complejo de iridapirrol del esquema de la figura 42 produce un hidruro-alquilideno catiónico que experimenta de manera reversible la inserción/desinserción del hidruro en presencia de metanol.

En este campo de trabajo se ha estudiado también la reactividad de diversos alquil aril éteres, ROAr, que además de ocurrir con activación de enlaces C-H y de enlaces C-C y C-O, ha permitido la observación de equilibrios reales entre complejos tautómeros de naturaleza hidruro-alquilideno e hidruro-alqueno. Nótese además que la transformación que se representa en el esquema de la parte inferior de la figura 43, requiere que se formen y rompan de modo reversible enlaces C-C, a fin de explicar que cuando se utiliza el anisol marcado con ^{13}C en la función éter, estos núcleos se distribuyan (desigualmente) entre las dos posiciones del grupo etilo que resulta de la transformación.

FIGURA 37

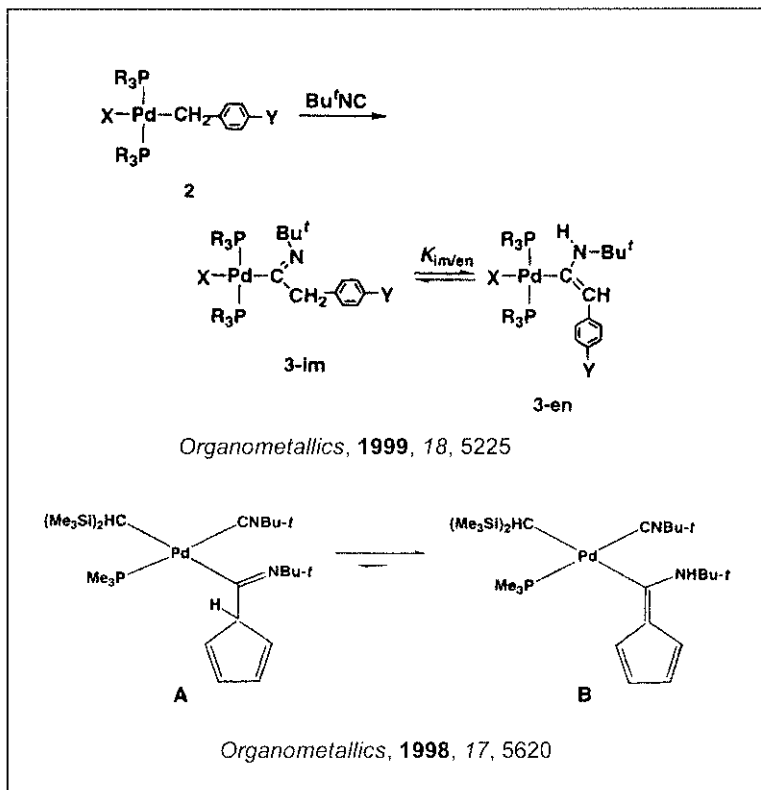


FIGURA 38

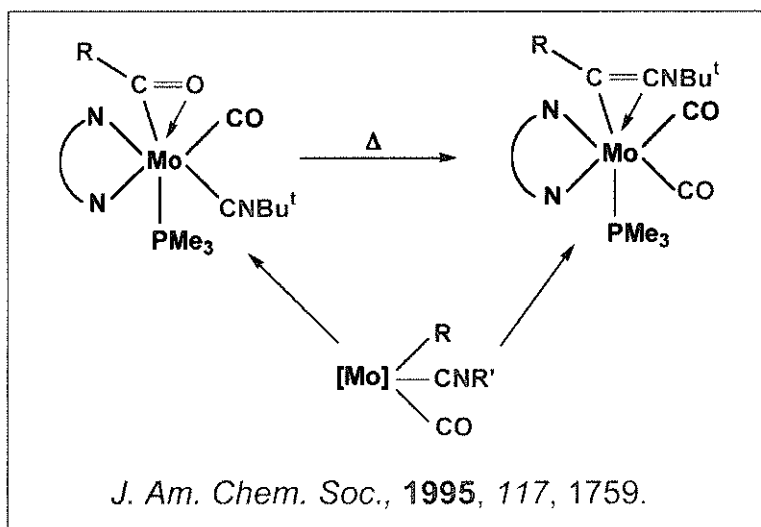


FIGURA 39

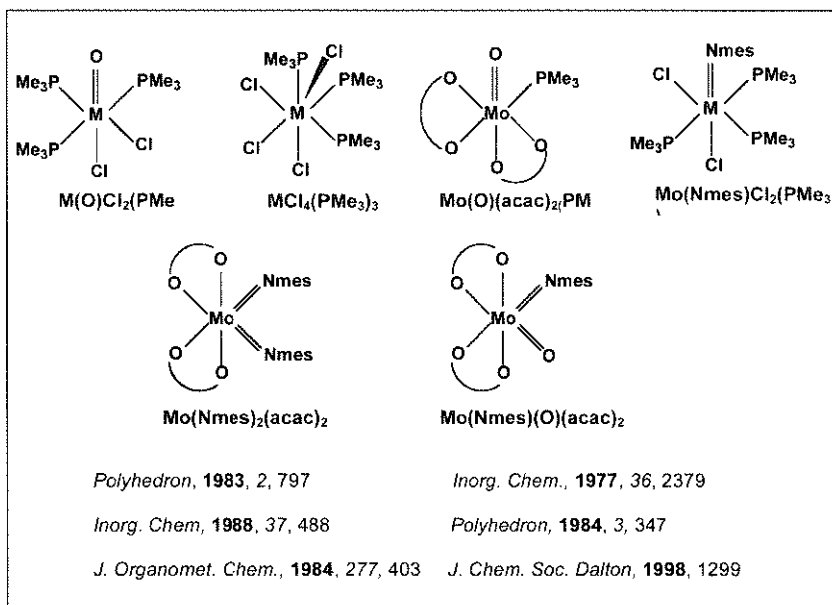


FIGURA 40

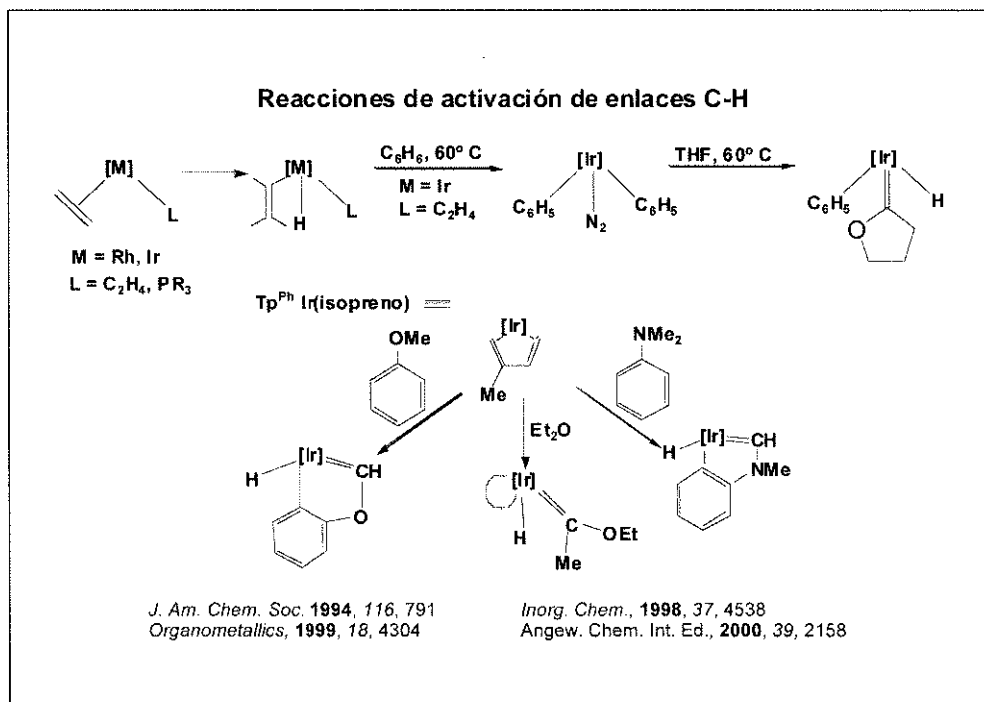


FIGURA 41

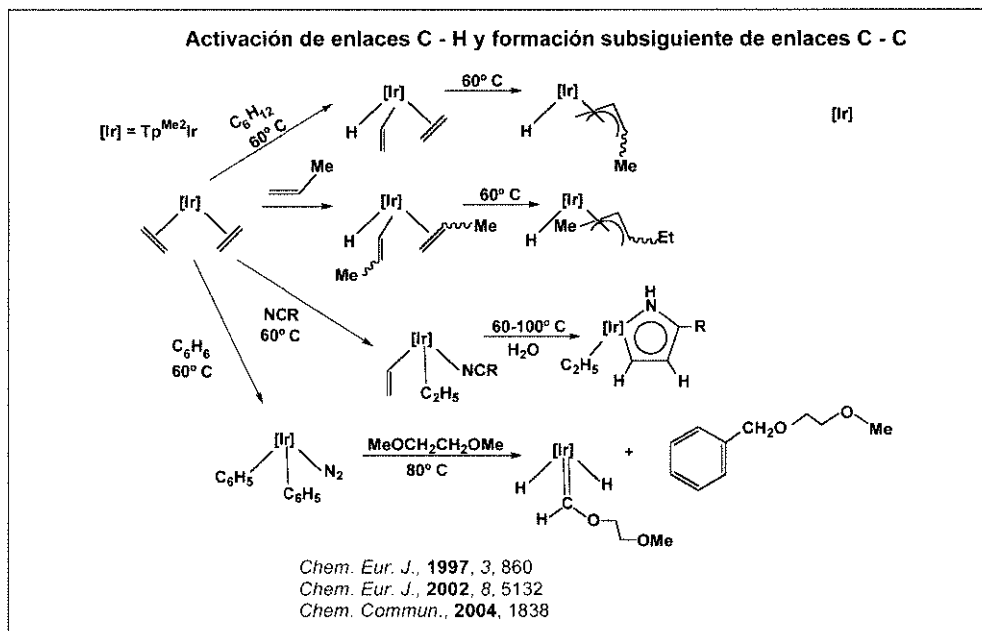


FIGURA 42

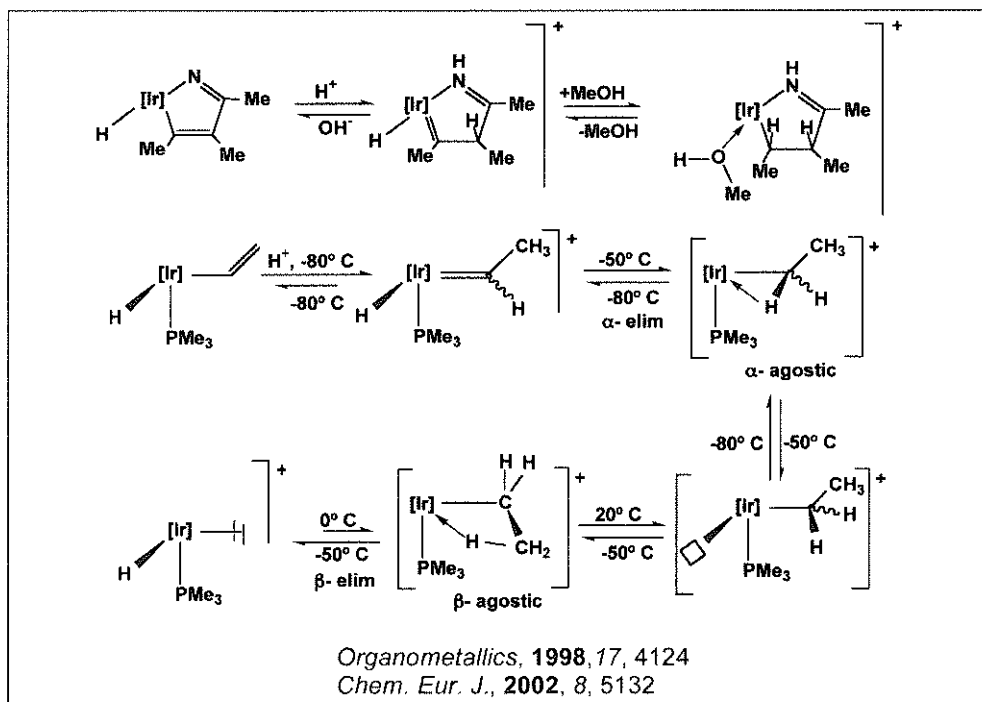
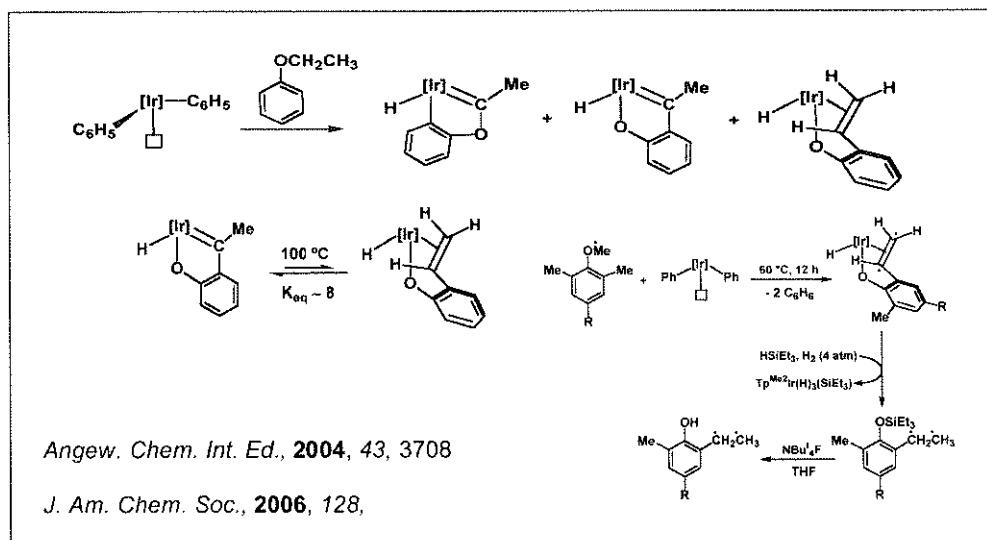


FIGURA 43



5. *Metalocenos de los elementos de las series f y de los grupos principales.* En realidad esta línea de trabajo se inició con el estudio de diversos compuestos de coordinación de los metales alcalino-térreos, unos con ligandos ariloxo y otros conteniendo ligandos de tipo tris(pirazolil)borato (Figura 44), aunque muy pronto derivó hacia el estudio de los metalocenos de algunos de estos elementos, sobre todo del Be y el Mg; de los de Sm, Th y U como representantes de elementos de las dos series de transición interna, la lantánida y la actínida, y por último de los metalocenos de Zn, Cd y Hg, que son metales de postransición y por tanto pertenecientes a los grupos principales.

El empleo del grupo tetrametilciclopentadienilo permitió el aislamiento del correspondiente metaloceno de uranio trivalente, con configuración electrónica $5f^3$. Los estudios anteriores a los nuestros, realizados por otros autores, sugerían que la agrupación Cp_3^*U puede actuar como donadora π frente al CO o los isonitrilos orgánicos, uno y los otros prototipos de ligandos aceptores π , y se conocía de hecho un carbonilo de U(III), bien caracterizado aunque de limitada estabilidad porque disocia CO con gran facilidad, tanto en disolución como en el estado sólido, particularidad que impidió su aislamiento como compuesto puro. En nuestro caso, la reacción con CO permitió la caracterización estructural del primer carbonilo estable de un elemento f, es decir de un metal perteneciente a las series lantánida o actínida. Los estudios de rayos X revelaron una $d(U-CO)$ relativamente corta de $2.38 \text{ \AA}$, y los de IR una banda asociada con la vibración de tensión del enlace C-O a 1890 cm^{-1} , desplazada por tanto más de 250 cm^{-1} respecto al valor característico del CO libre. La asignación de esta banda se confirmó empleando CO comercial marcado con ^{13}C , que contiene pequeñas cantidades de $^{12}C^{18}O$, y el valor de su frecuencia (en realidad número de ondas), demuestra inequívocamente que el centro de U(III) de la agrupación Cp_3^*U se comporta como donador π , usando su densidad electrónica $5f^3$.

FIGURA 44

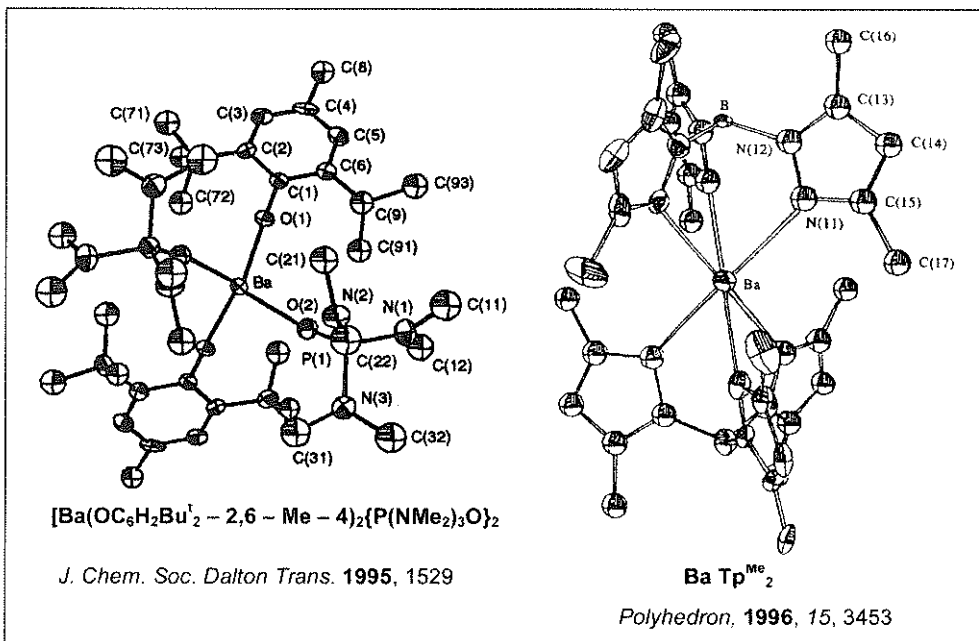
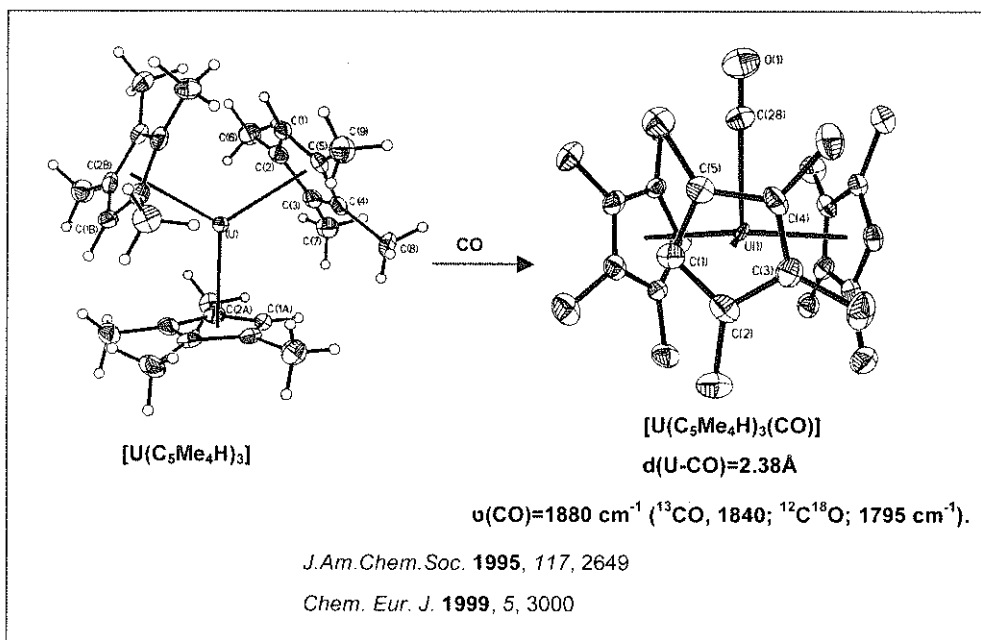


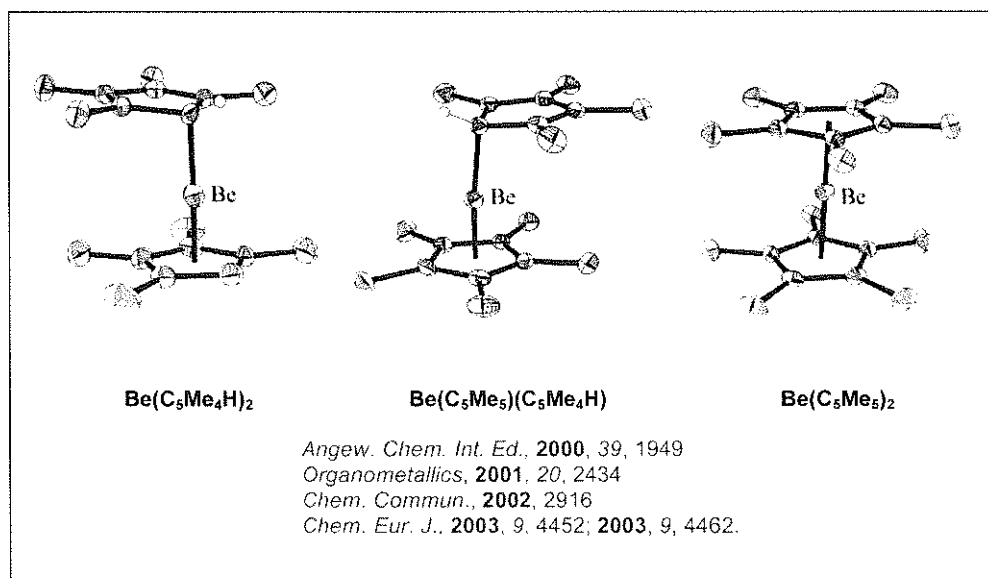
FIGURA 45



Los elementos Be y Zn guardan cierta semejanza entre ellos, en lo que se refiere a las características de sus compuestos organometálicos, sobre todo los metalocenos, MCp_2 ($\text{Cp}' =$ ligando de tipo ciclopentadienilo). Ambos forman metalocenos divalentes con una estructura peculiar que se denomina sandwich desplazado o deslizado, (en inglés *slipped-sandwich*), que se caracteriza porque uno de los anillos se une sólo a través de un átomo de C, conservando parte de su aromaticidad y manteniéndose el anillo paralelo al otro, que se une mediante los cinco átomos de C. En los últimos años hemos preparado tres nuevos berilocenos (sólo se conocía uno antes de nuestro trabajo), dos de los cuales tienen la geometría antes aludida de sandwich desplazado, mientras que el tercero, en contra de cualquier previsión, tiene la estructura regular característica del ferroceno, aunque algo distorsionada. Curiosamente, otros investigadores habían predicho que esta molécula debía ser muy inestable por razones estéricas, y por tanto que no podría nunca aislarse, predicción que ha resultado obviamente incorrecta. Los tres compuestos tienen comportamiento dinámico en disolución, y sobre esta naturaleza fluxional se ha obtenido información de gran interés estudiando sus reacciones con un isonitrilo orgánico y aislando los productos de inserción, los correspondientes iminoacilos, que por razones de brevedad no se han incluido en la figura.

El estudio de los cincocenos análogos fue una extensión lógica de estos trabajos, dada por una parte la semejanza que existe entre los metalocenos de los dos elementos, a la que ya he hecho referencia, y de otra las facilidades experimentales que ofrece el cinc, en comparación con el berilio. Se cuentan entre ellas el mayor radio iónico del catión cinc, que aumenta la estabilidad de sus compuestos con ligandos tan voluminosos como los de esta clase que estoy describiendo, y sobre todo la nula o escasa toxicidad

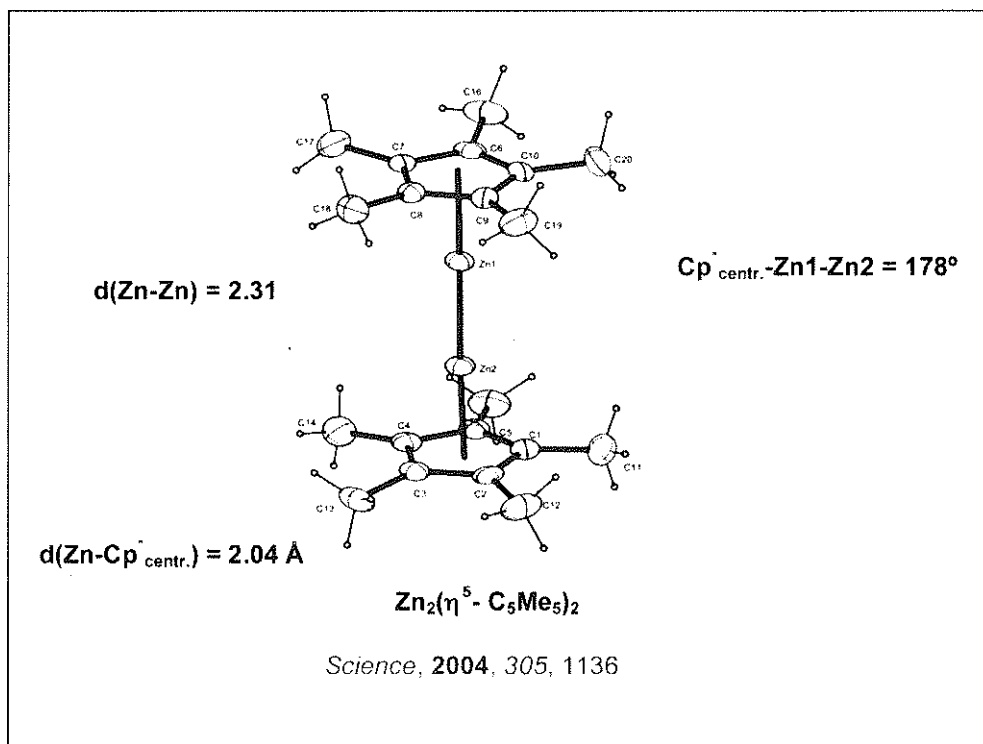
FIGURA 46



del cinc, que contrasta con la altísima del berilio, al que se considera el más tóxico de los metales no radiactivos.

Durante estos estudios, que se encuentran todavía en fase de realización, hemos preparado diversos cincocenos, cuya descripción omito por razones de brevedad. De forma completamente inesperada, y en consecuencia con una buena dosis de fortuna, se ha obtenido un compuesto singular, que no tenía ningún precedente en la bibliografía, puesto que se trata de una molécula que contiene dos átomos de cinc unidos mediante un enlace metal-metal. El Zn pertenece junto con el Cd y al Hg, al Grupo 12 de la Tabla Periódica. Aunque para el más pesado de los tres elementos, el Hg, los compuestos con enlaces Hg-Hg se conocen desde hace siglos, para el Cd solamente se habían descrito dos ejemplos de tales sustancias y en el caso del cinc ninguno, de ahí que la preparación del decametildicincoceno haya abierto un nuevo capítulo en la química de este metal, capítulo cuya importancia no puede todavía predecirse. El compuesto es extraordinariamente reactivo frente al O_2 y la humedad, es pirofórico y arde espontáneamente cuando se expone al aire. Es sin embargo termodinámicamente estable y el enlace Zn-Zn es relativamente fuerte: la energía de enlace calculada es de unas 66 kcal. mol⁻¹ y el enlace metal-metal resulta principalmente de la interacción de los orbitales 4s de los átomos de cinc.

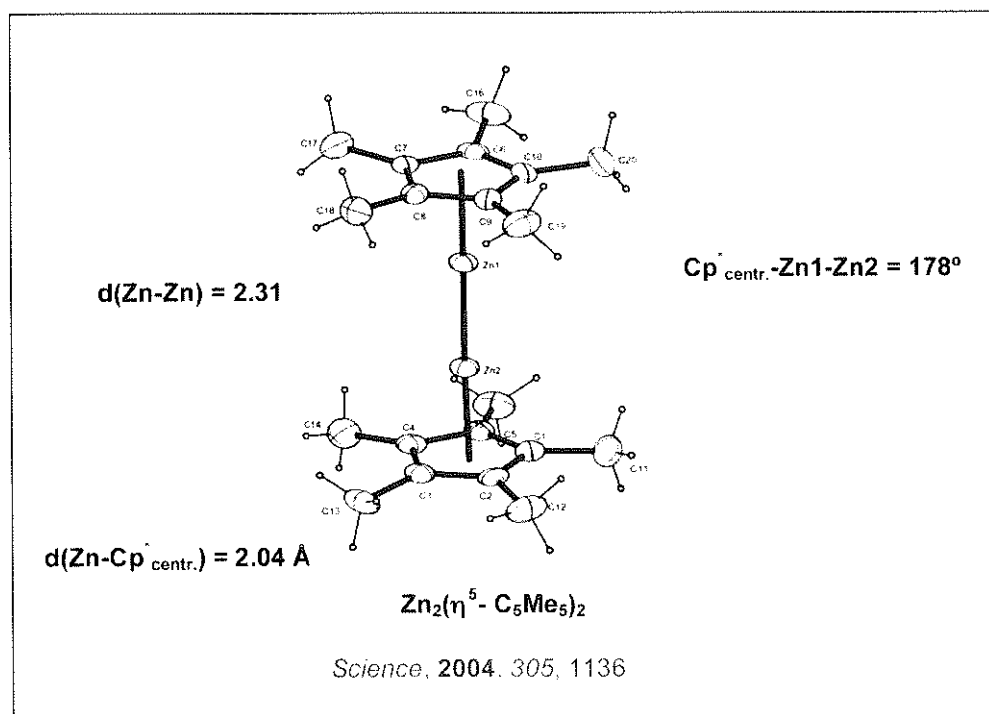
FIGURA 47



EPÍLOGO

El descubrimiento del ferroceno, que puso por primera vez de manifiesto la importancia del ligando ciclopentadienilo, C_5H_5 , tuvo una enorme trascendencia en la química molecular de los metales de transición, que se extendió algunos años después a la de los restantes elementos de carácter metálico, tanto los de los denominados grupos principales (1, 2, 12 y parte de los de los grupos 13 á 16 de la Tabla Periódica) como los de las series lantánida (4f) y actínida (5f). La influencia de estos acontecimientos ha sido tan notoria, tan relevante, que resulta en verdad muy difícil, imaginar cómo sería el panorama químico actual de no haberse producido tales descubrimientos.

FIGURA 48



Los trabajos iniciales de las escuelas de Fischer y Wilkinson, muy pronto seguidos por centenares de grupos de investigación repartidos por todo el mundo, fueron la causa determinante de lo que Nyholm denominó el Renacimiento (en el sentido humanista y artístico del término) de la Química Inorgánica, que tuvo entre sus consecuencias la aparición de la Química Organometálica, un área pluridisciplinar de gran valor académico y aún mayor práctico, que con sus insólitas contribuciones –diríase que revolucionarias en Química– produjo profundos cambios en los esquemas tradicionales

de la *síntesis química* y en los de la metodología analítica, al tiempo que propició el desarrollo de nuevas técnicas de caracterización estructural y la formulación de nuevos paradigmas teóricos que proporcionan una visión actual, cada día más completa, de la estructura electrónica de las sustancias químicas.

La Química Organometálica, con poco más de medio siglo de existencia, continúa acaparando la atención de miles de investigadores, tanto en sus aspectos puramente académicos como en los aplicados. Como la propia Ciencia Química de la que es parte, es una disciplina madura que cuenta con una historia distinguida, un presente esplendoroso y para la que puede augurarse un prometedor y brillante futuro. Se refiere con frecuencia que Adolph von Baeyer, Premio Nobel de Química en 1905 por sus contribuciones al desarrollo de la síntesis orgánica, desaconsejaba a sus jóvenes estudiantes la práctica de la Química Orgánica, disciplina que consideraba agotada y a la que presagiaba un devenir incierto, de escaso brillo, a lo largo del siglo XX. No pudo equivocarse más en su predicción. Con nuestra perspectiva actual resultaría equívoco pronosticar que la madurez presente de las Ciencias Químicas sea tan avanzada que cuestione su importancia futura. Antes al contrario, las consideraciones presentadas en este trabajo auguran que el ritmo actual de crecimiento y desarrollo se incrementará durante los próximos decenios.

Llego con estos argumentos al final de mi intervención, que no quisiera concluir sin reiterar mi agradecimiento a todos mis colaboradores, cuya inteligencia, esfuerzo y dedicación han hecho posible la realización de nuestros trabajos. Finalmente, también reitero mi agradecimiento a los miembros de la ilustre Academia de Ciencias de Sevilla. Es un gran honor formar parte de ella. A mi familia, a mis amigos y compañeros aquí presentes, a todos ustedes, muchas gracias por acompañarme en este acto y por la atención que me han dispensado.

ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN

Excmo. Sr. Secretario General de Universidades, Investigación y Tecnología, Excmo. Sr. Presidente del Instituto de Academias de Andalucía, Excmos. Sres. Presidentes de las Reales Academias de Bellas Artes y Veterinaria, Excmo. Sr. Representante de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Ilmo. Sr. Decano, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, Señoras y Señores.

La incorporación de un nuevo Académico Numerario es siempre un acto relevante en nuestra Institución que lo celebra en Sesión Pública Solemne en la que el Académico Electo, en este caso el Prof. Carmona, pasa a la condición de Numerario mediante la lectura de un discurso de entrada, que acabamos de oír y que ha resultado tan brillante como cabía de esperar de nuestro nuevo Académico. Su elección fue por unanimidad y cumpliendo meticulosamente con el artículo noveno de los Estatutos de la Academia, que indican que para ser elegido Académico Numerario, el candidato ha de poseer un reconocido prestigio científico.

De su prestigio científico ha dado fe él mismo a través de su discurso, y ha sido puesto claramente de manifiesto por el académico Numerario, Ilmo. Sr. D. José López Barneo, quien ha tenido la amabilidad de aceptar la petición de la Academia para que en nombre de ésta, contestase su discurso de entrada y le diese la bienvenida a la Institución, lo que ha hecho con la claridad y brillantez que le caracterizan y a quien quiero agradecer públicamente el que aceptase dicha petición.

Pero si bien la entrada de un nuevo Académico es siempre un acto relevante, permítanme que les diga que en este caso la entrada del Prof. Carmona tiene un significado especial. Los miembros de la Academia llevábamos años esperando la ocasión de hacer la propuesta de Académico a su favor, pues ninguno desconocía su enorme valía como científico, ya que hasta los más apartados de su especialidad teníamos noticias de sus investigaciones, sus resultados y sus éxitos, que le han valido el reconocimiento de sus compañeros de los círculos científicos nacionales y extranjeros y de la sociedad en general, lo que se ha traducido en los diversos nombramientos y distinciones con los que se ha reconocido su labor científica, como ha sido clara y brevemente puesto de manifiesto por el Prof. López Barneo.

Diversas circunstancias han hecho que la propuesta para que pudiera incorporarse a nuestra Academia no se haya efectuado hasta hace aproximadamente un año. No ha importado esperar. Los miembros de la Academia creíamos que el Prof. Carmona tenía que ser miembro de la misma y así ha ocurrido. Era por tanto una incorporación deseada, lo que quiero hacerle saber en nombre de la Institución.

Espero que me disculpen algunas apreciaciones personales. Conozco al Prof. Carmona prácticamente desde que era estudiante, en parte por su actividad en la antigua Facultad de Ciencias, y en parte a través de su esposa, Mari Pepa, entonces su novia, que realizaba su tesis doctoral en Cariología en nuestro Departamento. Todo lo que he oído entonces y desde entonces del Prof. Carmona ha sido inmejorable. He tenido ocasión de juzgar por mí mismo sus extensos conocimientos a través de sus conferencias, pues el Prof. Carmona une a su faceta de investigador de primera línea esa capacidad de transmisión de los conocimientos propia de los grandes maestros, que hace que una audiencia no especializada comprenda de una manera fácil y natural los temas complejos que está exponiendo.

No cabe duda de que el Prof. Carmona ha contribuido considerablemente al desarrollo de la Ciencia, como tampoco cabe duda de que es mucho lo que aún va a aportar y de que sus novedosas investigaciones lo llevarán muy lejos. Su incorporación enriquece la nómina de la Academia con un excelente investigador en plena producción científica, que continuará por muchos años para satisfacción propia y a partir de ahora de la Academia, que celebrará como suyos cuantos éxitos y distinciones reciba.

Pero además el Prof. Carmona reúne una serie de cualidades personales, como su sencillez, simpatía y afabilidad, que hacen que su trato sea agradable y afectuoso.

Por todo ello la Academia se felicita por tenerlo en su seno y lo acoge afectivamente y con los brazos abiertos, con la seguridad de que sus miembros van a tener en él un excelente compañero y con la confianza de que va a contribuir con el suyo a aumentar el prestigio de nuestra Institución.

En nombre de la Academia y en el mío propio le doy nuestra más calurosa bienvenida.

Quiero terminar estas breves palabras agradeciendo a la Universidad de Sevilla el haber puesto a nuestra disposición estas instalaciones. Una reunión de toda la Junta de Gobierno fuera de Sevilla ha impedido que el Excmo. Sr. Rector Magnífico de la Universidad haya asistido a este acto como hubiera sido su deseo. Quiero igualmente agradecer al Excmo. Sr. Secretario General de Universidades, Innovación y Tecnología, y Académico Numerario de nuestra Institución, el que a pesar de su cargada agenda haya querido estar con nosotros y nos haya honrado presidiendo este acto, y al recién nombrado Excmo. Sr. Presidente del Instituto de Academias de Andalucía, que ha querido con su participación ponerse en contacto con nuestra Academia y representar a todas las Academias de Andalucía, que se suman así a este acto. Y a todos Vds., autoridades que nos acompañan y Señoras y Señores, que con su presencia han dado brillantez a esta Sesión Pública.

Muchas gracias.