

María Josefa Molera: cinética, fotoquímica y cromatografía en la España de 1940 a 1980

A. Ulises Acuña y José M^a Santiuste

Resumen: La Dra. María Josefa Molera comenzó su carrera científica en una España devastada por la guerra civil. Se especializó con notable éxito en el estudio de reacciones térmicas en fase gaseosa, y creó un grupo de investigación en cinética química en el Instituto de Química Física “Rocasolano” (CSIC, Madrid). Posteriormente tuvo un papel muy importante en el desarrollo de las técnicas analíticas de cromatografía de gases y en la introducción de los métodos espectroscópicos de fotólisis de destello en España, actividades que tuvieron un gran impacto en la creación de la estructura actual de la investigación en nuestro país.

Palabras clave: Profesora Molera, cinetoquímica, cromatografía, fotoquímica..

Abstract: Dr. María Josefa Molera started a scientific career in very harsh conditions, just after the Spanish civil war. Dr Molera early specialized in the study of low-temperature oxidation of organic compounds, and succeeded in setting-up a new research group on chemical kinetics at the Instituto de Química Física “Rocasolano” (CSIC, Madrid). Later on, the research interests of Dr Molera also included the fundamentals and applications of gas chromatography and the kinetic applications of flash photolysis techniques. The brilliant, untiring research activity of Dr Molera was very important for the construction of the current Spanish R+D system.

Keywords: Professor Molera, chemical kinetics, gas chromatography, photochemistry.

En el mes de septiembre del año 2011 fallecía en Madrid, a los 90 años, la Dra. M^a Josefa Molera Mayo (Figura 1), Profesora de Investigación jubilada del CSIC y una de las protagonistas destacadas de la reconstrucción del sistema español de investigación en la segunda parte del siglo pasado. Nacida en Isaba (Navarra), el 23 de enero de 1921, su familia fue trágicamente castigada por la violencia de la guerra civil.¹ En condiciones muy difíciles la Dra. Molera completó, en 1942, la licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad Central de Madrid, en sólo 3 años y con calificaciones excepcionalmente brillantes. En ese mismo año accedió a un puesto de profesora ayudante (sin sueldo) en la cátedra de Química Técnica, dirigida por el Profesor Rius Miró, actividad que M^a Josefa debía simultanear con clases particulares de Química e idiomas (inglés y francés). Rius era también Vicedirector del Instituto de Química “Alonso Barba” del CSIC, que ocupaba una parte del edificio construido en 1932 para el Instituto Nacional de Física y Química (Madrid) de la Junta para la Ampliación de Estudios. Los magníficos laboratorios, talleres y biblioteca

de este centro habían superado indemnes el caos bélico, aunque, como es bien sabido, no ocurrió así con buena parte de su personal investigador, depurado y perseguido hasta el exilio. Durante muchos años este centro ocuparía una privilegiada posición en la renovación de grupos y laboratorios de investigación en química y física en toda España. Sus laboratorios permitieron desarrollar en los años 40 trabajos de investigación de cierta complejidad técnica, gracias a los conocimientos y habilidad del personal de los talleres de soplado de vidrio, mecánico, eléctrico y electrónico,² y a la disponibilidad de aire líquido, sistemas de vacío, líneas de intensidad/voltaje variable, etc.



A. Ulises Acuña



José M^a Santiuste

Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC.
Serrano 119, 28006-Madrid.
C-e: roculises@iqfr.csic.es, santiust@iqfr.csic.es

Recibido: 14/02/2013. Aceptado: 27/02/2013.



Figura 1. María Josefa Molera en los laboratorios del Departamento de Cinetoquímica, CSIC. (ca 1985).

El Profesor Ríus ofreció a la Dra. Molera realizar la tesis doctoral en los laboratorios que él dirigía en el Instituto, dedicados a problemas electroquímicos. Sin embargo, el director del centro, Profesor Casares Gil, rechazó su solicitud de incorporación, argumentando que en el Instituto no había ninguna mujer investigadora. La joven licenciada no renunció a su propósito, pero tuvo que esperar a que Ríus fuera promovido a director del recién creado Instituto de Química Física “Rocasolano” (1946) para poder trabajar como becaria en un laboratorio razonablemente equipado. Nuevamente la minúscula dotación económica de la beca la obligaba a mantener una actividad docente paralela. Finalmente, en 1948 se doctoró con Premio Extraordinario en la Universidad Central, como resultado de sus estudios sobre las aplicaciones del electrodo de vena de mercurio como posible sustituto del de gotas del mismo metal,³ y, en 1949, obtuvo una plaza de Colaboradora Científica en el Instituto.

Al principio de la década de los 1950s se abre la posibilidad de enviar a laboratorios extranjeros a un grupo de jóvenes científicos del Instituto para completar su formación. De acuerdo con una planificación que se atribuye al Profesor Octavio Foz, vicedirector del Instituto, la Dra. Molera se inclinó por el *Physical Chemistry Laboratory* de la Universidad de Oxford, dirigido por el profesor Sir Cyril N. Hinshelwood, que obtendría el premio Nobel (1956) por sus estudios sobre cinética química. Nuevamente se encontró la joven investigadora con el rechazo por su condición de mujer, por lo que necesitó toda su tenacidad para vencer los prejuicios del profesor Hinshelwood.

A su vuelta a España (1951) utiliza la experiencia adquirida para poner en marcha en el Instituto de Química Física la investigación de reacciones de pirólisis y oxidación a baja temperatura de compuestos orgánicos en fase gaseosa, y crea el Departamento de Cinetoquímica que dirigiría hasta su jubilación, en 1986. Las reacciones se estudiaban en aparatos de vacío como el de la Figura 2, y su evolución se seguía mediante frágiles manómetros capilares de mercurio, cuyo contenido frecuentemente circulaba sin freno por mesas y suelo. Algunas partes del aparato se mantenían a aproximadamente 60 °C mediante arrollamientos de hilo calefactor, que se fijaba a los tubos de vidrio una y otra vez con una pasta fabricada *in situ* con polvo de amianto. Los productos de reacción se analizaban por espectroscopía IR y métodos convencionales y, además, la Dra. Molera se apoyó en técnicas radioquímicas de cierta complejidad, como las que utilizaban los espejos de ²¹²Pb de Paneth⁴ o la síntesis de compuestos marcados con ¹⁴C, para resolver problemas mecanísticos.⁵

La aparición de la cromatografía de gases mejoró considerablemente la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones de oxidación. Coincidió esta tecnología con la presencia en el departamento del que sería su más cercano colaborador, el Dr. José Antonio García-Domínguez. Además de un brillante investigador, el Dr. García-Domínguez estaba dotado de excepcionales conocimientos y habilidades técnicas, lo que hizo posible la construcción de los primeros cromatógrafos en el departamento,^{6,7} ya que los escasos modelos comerciales eran inasequibles (Figuras 3 y 4). Muy pronto se incorporó a estos instrumentos la detección de ¹⁴C, lo que ilustra las posibilidades del centro en esa época. De esta forma, la investigación que dirigía la Dra. Molera alcanzó el reconocimiento internacional, especialmente sus estudios de inhibición de pirólisis, formación de llamas frías e intervención de radicales peroxídicos.⁸

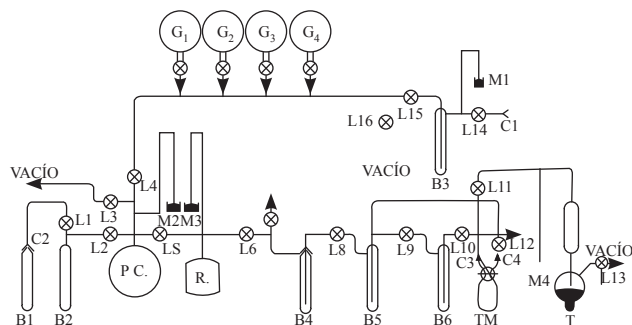


Figura 2. Esquema de un aparato utilizado en el Dpto. de Cinetoquímica, en los años 1950-1960, para el estudio de reacciones en fase gaseosa. Los reactantes se introducían en el reactor de vidrio **R**, de unos 200 mL de volumen, colocado en el interior de un horno. Los productos de la reacción se fraccionaban en los bulbos **B4-B6**, utilizando mezclas refrigerantes, y el tomamuestras **TM** permitía recoger muestras gaseosas para su análisis.

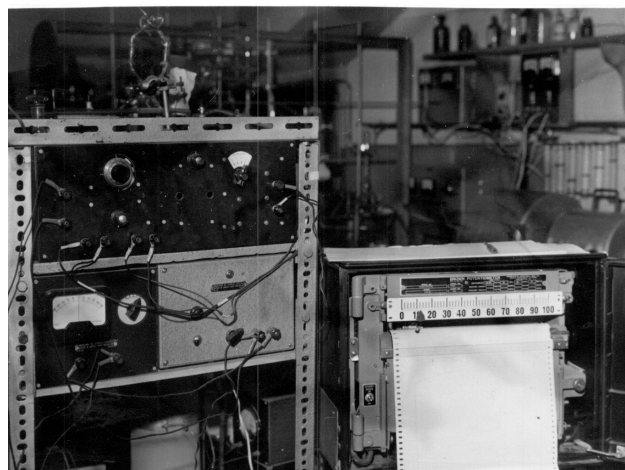


Figura 3. Primer cromatógrafo de gases construido en el Departamento de Cinetoquímica. A. Herrera, tesis doctoral, 1964, y ref. 6.

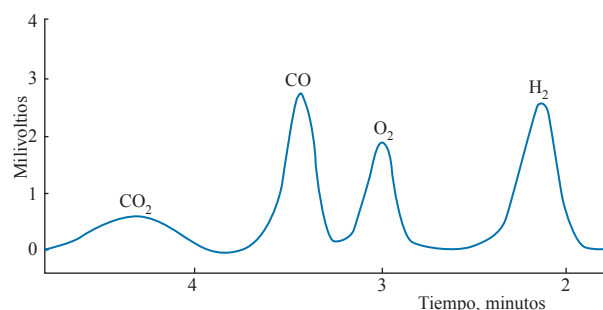


Figura 4. Cromatograma de los gases de la oxidación de metilal, obtenido en una columna de carbón activo (108 °C) en el cromatógrafo de la Figura 3. A. Herrera, tesis doctoral, 1964.

No ignoraba la Dra. Molera que las nuevas técnicas espectroscópicas de fotólisis con resolución temporal permitían la identificación directa de radicales libres y especies inestables, y por esta razón, en 1959 realiza una breve estancia en el laboratorio del profesor George Porter, en la Universidad de Sheffield (Reino Unido), que fue seguida por otra más extensa del Dr. García Domínguez. El profesor Porter sería distinguido con el Premio Nobel de Química (1968), junto al profesor

Ronald G. W. Norrish, precisamente por el desarrollo de los métodos de fotólisis de destello que despertaron el interés de nuestros investigadores. Esta iniciativa iba a tener un impacto muy importante en la evolución posterior de la investigación en el Instituto. Con escasos medios materiales y su probada tenacidad, la Dra. Molera inicia el largo proceso de diseño y construcción de la gran variedad de componentes eléctricos, electrónicos y ópticos que integraban en esa época un espectrómetro con resolución temporal de microsegundos, con la valiosa colaboración del Dr. García Domínguez. Finalmente, en 1971, fue posible disponer de un sistema de fotólisis de destello en el Departamento, en el que un banco de condensadores a 20 kV se descargaba a través de lámparas de 20 cm de longitud para generar un intenso pulso de radiación UV-VIS de aproximadamente 15 μ s de duración (Figura 5), sistema que fue mejorando progresivamente.⁹ Pocos años más tarde ya se construían en el instituto láseres pulsados de nanosegundos (ns), y en la actualidad se desarrollan y utilizan numerosas técnicas de espectroscopía láser con resolución temporal, algunas en la zona del femtosegundo (fs), como parte importante de la investigación en el Instituto de Química Física.

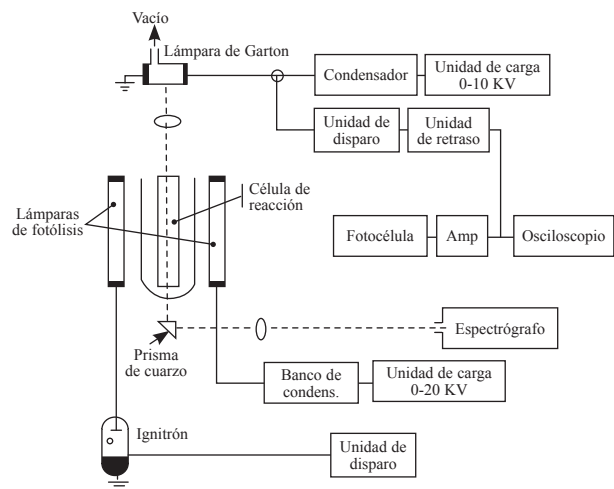


Figura 5. Esquema del primer sistema de fotólisis de destello para estudios a 77 K. Los espectros de absorción T-T con resolución temporal se obtenían irradiando la muestra a través del N₂ líquido contenido en un vaso Dewar de cuarzo transparente. A. Ceballos, tesis doctoral, Madrid, 1976.

Las reacciones en fase gaseosa a temperaturas de 150-300 °C generaban una gran variedad de productos, cuyo análisis hacía necesario la preparación de nuevas columnas cromatográficas. Por este motivo, la Dra. Molera se interesó profundamente por los aspectos químico-físicos de la cromatografía en fase gaseosa, hasta el punto de que estos estudios se convirtieron en una de sus líneas preferentes de investigación. En esta área, y siempre en estrecha colaboración con el Dr. García Domínguez, realizó contribuciones a nivel fundamental y aplicado de notable interés, por ejemplo, en el estudio termoquímico y posterior diseño por ordenador de fases cromatográficas mixtas¹⁰ y en el desarrollo de la técnica cromatografía de gases-espectrometría de masas. El grupo de análisis que se formó alrededor de la Dra. Molera llegó a ser un referente en nuestro país para la resolución de complejos problemas analíticos. Asimismo, mostró una intensa actividad

normativa e institucional en esta especialidad, creando y presidiendo el Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines (1972), colaborando en la organización de simposios de cromatografía nacionales (Barcelona, 1974) e internacionales (Birmingham, 1976), entre otras actividades.

La contribución al nuevo conocimiento científico de la Dra. Molera, recogida en 80 publicaciones y 17 tesis doctorales, fue reconocida, dentro y fuera de nuestro país, con distinciones como el Premio Alfonso X el Sabio del CSIC, la Medalla de Química de la Real Sociedad Española de Física y Química, el Premio Perkin-Elmer Hispania de Cromatografía, etc.

María Josefa Molera será recordada por su interés por el trabajo riguroso y su infatigable dedicación experimental, que supo conciliar con una dedicada atención a su familia, a pesar de las circunstancias poco favorables de la época. Dotada de una personalidad fuerte y austera, siempre estaba disponible tanto para guiar a los jóvenes estudiantes como para aprender lo que alguno de ellos pudiera enseñar. A su legado ejemplar de fortaleza y dedicación se une su éxito en la introducción en España de ideas y métodos experimentales característicos de la química más avanzada, que contribuyeron de forma muy importante a la construcción de nuestro sistema de I+D actual.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. A.V. Carrascosa su biografía de la Dra. Molera (referencia 1a), al personal de la Biblioteca del Instituto de Química Física "Rocasolano" su entusiasta colaboración y a los editores de la revista *Cromatografía y Técnicas Afines* el permiso para reproducir la fotografía de la Figura 1.

Bibliografía

1. Hay información biográfica adicional acerca de la Dra. Molera, que incluye aspectos más personales, en: a) *Diccionario Biográfico Español (R.A.H.)*, 2012, 35, 383-385. <http://www.rah.es/diccionario-biografico.htm>, visitada el 05/03/2013. b) M. D. Cabezudo, *Boletín Inform. Grupo Cromat. Téc. Afines*, 1986, 7, 56-57.
2. En el período aquí mencionado trabajaban en el taller mecánico: Antonio López, Guillermo Dorado, Teodoro González, Félix Martín de Loeches, José Martínez y Manuel Verdeal Pérez; en el de electricidad: Germán López, Gonzalo Gallardo, Félix Penalba, Antonio Pomares y Manuel Verdeal González; y, en el de electrónica: J. Ruiz Vera y Alejandro Belaústegui. Luis Sanzano era el especialista en soplado de vidrio.
3. A. Rius, M. J. Molera, *Anales RSEFQ* 1947, 43B, 1074-1086; 1948, 44B, 53-68, 184-190; 1949, 45B, 1151-1170.
4. M. J. Molera, J. M. Gamboa, E. García, *Anales RSEFQ* 1958, 54B, 553-558.
5. M. J. Molera, J. M. Gamboa, M. del Val, *Anales RSEFQ* 1959, 55B, 493-500.
6. M. J. Molera, A. Herrera, J. A. García-Domínguez, *Anales RSEFQ* 1963, 59B, 687-694.
7. M. J. Molera, J. A. García-Domínguez, A. Couto, *Rev. Cienc. Aplic.* 1966, 112, 385-394.
8. M. J. Molera, J. A. García-Domínguez, A. Rodríguez, J. M. Santiuste, *J. Chem. Soc. Faraday I* 1977, 1900-1906.
9. M. J. Molera, A. U. Acuña, A. Ceballos, J. A. García-Domínguez, *Anales Quim.* 1975, 71, 22-27.
10. M. J. Molera, J. A. García-Domínguez, J. Fernández-Biarge, *J. Chromatog. Science* 1969, 7, 305-312; 1973, 11, 538-546.