

REVISTA  
DE LA  
REAL ACADEMIA  
DE CIENCIAS  
Exactas  
Físicas  
Químicas y  
Naturales  
DE  
ZARAGOZA

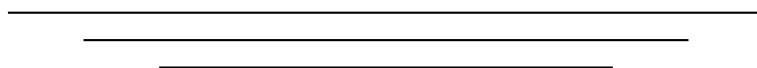


Serie 2.<sup>a</sup>  
Volumen 70

2015

## ÍNDICE DE MATERIAS

Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance BLANCA BAULUZ .....	7
Mecanismos de Esfera Externa en Reacciones de Hidrosililación Catalítica MANUEL IGLESIAS .....	39
ACTIVIDADES DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA EN EL AÑO 2015 .....	59
Instrucciones para los autores .....	71
Intercambio de Publicaciones .....	73





# HALLOYSITE AND KAOLINITE: TWO CLAY MINERALS WITH GEOLOGICAL AND TECHNOLOGICAL IMPORTANCE

Blanca Bauluz Lázaro

Departamento de Ciencias de la Tierra

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

bauluz@unizar.es

*Premio a la Investigación de la Academia 2015. Sección de Naturales*

## Abstract

Halloysite and kaolinite have many similarities in structure, composition, and genesis. Both minerals are dioctahedral 1:1 layer silicates and are hydrated aluminium-silicates. Halloysite has the same theoretical chemical composition as kaolinite except for its higher water content because unit layers in halloysite are separated by a monolayer of water molecules. Halloysite has two forms, a more hydrous form with a single layer of water between the 1:1 layers, which is named halloysite-(10 Å), and a less hydrous form, termed halloysite-(7 Å). The presence or lack of water layers produces different basal spacings in the structure. The ideal unit formula for kaolinite is  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  and  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $n = 0$  for halloysite-(7 Å) and  $n = 2$  for halloysite-(10 Å), respectively. Halloysite and kaolinite show variable  $\text{Fe}^{3+}$  contents in octahedral positions, and this substitution can be greater in halloysite (up to 12.8% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) than in kaolinite (up to 7% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Kaolinite usually shows platy morphology and halloysite may display tubular, spheroidal, or platy morphologies. The variations in halloysite morphology appear to be related to crystallization conditions and geological occurrences. Halloysite and kaolinite form under low-temperature conditions and are abundant phases in soils and in weathered and hydrothermally altered rocks. They frequently occur together. During these alterations, some phases of the parent rocks (volcanic glass, feldspars, and

phyllosilicates) are dissolved, and halloysite and kaolinite crystallize from solutions. Under weathering conditions, halloysite and kaolinite are associated with warm and humid climates and their occurrence in the geological record may be related with specific climate conditions (e.g. the Paleocene/Eocene boundary and Lower Cretaceous (Wealden) sediments). Under hydrothermal alteration, the crystallization of halloysite and kaolinite is related to moderately acid hydrothermal solutions. Kaolinite usually needs higher temperatures ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ) than halloysite ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ) to crystallize. Deposits of halloysite and/or kaolinite of economic interest can be formed both by weathering and hydrothermal alterations. Their physical properties make them suitable for very interesting technological applications. Kaolinite is a very important industrial mineral (e.g. in paper, ceramics, and refractory manufacturing, in zeolite synthesis, etc.), and halloysite is becoming increasingly important due mainly to its use in nanotechnology applications, which take advantage of its tubular habits (e.g. for capturing compounds, for controlled release, and to produce delivery systems).

## 1 Introduction

Kaolinite and halloysite are two clay minerals with significant and increasing importance because of their structure, composition, genesis conditions, and applications. The specific conditions in which they form make them useful in climate change reconstructions and, because of their structure and composition, they have a large number of industrial applications that are increasing with research.

Kaolinite and halloysite belong to the phyllosilicate group and tend to have a sheet structure. As with many other phyllosilicates, they are usually micron or submicron in size. To describe this characteristic size in phyllosilicates, the term *clay mineral* was coined. Compositionally, kaolinite and halloysite (like many clay minerals) are hydrated aluminium silicates. In nature, they are associated to other minerals, including zeolites, quartz and oxide minerals, as well as lesser amounts of all the other minerals. Their preferential formation is under surface (alterites, soils, sediments) or subsurface (diagenesis, hydrothermal alterations) conditions. All these environments are characterized by low temperatures, with clay minerals occurring in the range of  $4 - 200^{\circ}\text{C}$ .

In general, low-temperature environments in which kaolinite and halloysite are present display complex mineral assemblages and compositions, consisting of mixtures of clay minerals, non-clay phases, and even amorphous components that complicate their characterization and identification. X-ray diffraction (XRD) in combination with other techniques (e.g. infrared, Raman, EXAFS, NMR spectroscopies, etc.) allows mineralogists to identify clays and infer their structure and composition. The use of scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM) is also essential to analyse textural relations among the phases and individual particles to derive information on their crystal structure,

chemical composition, bonding state, and so on (Bauluz, 2007, 2013).

Although there is abundant literature focused on kaolinite and halloysite minerals, on many occasions there are discrepancies in nomenclature and identification most commonly due to the similarities between these phases. The aim of the paper is to review the major characteristics of halloysite and kaolinite as regards nomenclature and crystal chemistry, composition and morphology, genesis, and applications.

## 2 Phyllosilicate Structure

Phyllosilicate crystals fundamentally consist of silicon, aluminium or magnesium, oxygen, and hydroxyl (OH), with various associated cations according to the species. These ions and OH groups are organized into two-dimensional structures called sheets, occurring in two types: tetrahedral sheets and octahedral sheets.

Tetrahedral sheets have a general composition of  $T_2O_5$  (T = tetrahedral cation; mainly Si, with varying Al or  $Fe^{3+}$  contents). Silicon is located at the centre of the tetrahedron, and oxygen anions form the four corners. The individual tetrahedron shares three corners (the three basal oxygens) with adjacent tetrahedra, constituting a hexagonal mesh arrangement. The fourth tetrahedral corner points in a direction normal to the sheet. Its oxygen (the apical oxygen) forms part of the octahedral sheet.

The octahedral sheets comprise medium-sized cations at the centre of the octahedron (usually Al, Mg,  $Fe^{2+}$ , or  $Fe^{3+}$ ), and oxygens at the eight corners. The individual octahedra are linked laterally with the neighbouring octahedra, and vertically with the tetrahedra, by sharing oxygens. The smallest structural unit of the octahedral sheets contains three octahedra. If all three octahedra have cations at their centre (bivalent ions like  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ), the sheet is called trioctahedral. If only two octahedra are occupied and one octahedron is vacant (trivalent ions like  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), the sheet is dioctahedral.

The junction plane between the tetrahedral and octahedral sheets comprises the apical oxygens shared by the tetrahedra and the octahedra, plus unshared hydroxyls. The OH groups are located at the centre of each tetrahedral six-fold ring (hexagonal arrangement), at the same level as the apical oxygens.

The layered silicate structures are built up from different stacking combinations of these two basic sheets. In many layered silicates, there is a considerable substitution of Al for Si in the tetrahedral sites as well as of cations in octahedra, leading to a variation in mesh sizes. One consequence of a misfit between sheets is that, with some compositions, only very small crystals can grow as the strain imposed by any misfits will increase with the area of the layer. Clay minerals, in which this is the case, form a subgroup of layered silicates.

Phyllosilicates are classified by the way the layers are built up of tetrahedral and octa-

hedral sheets. The layer repetition defines the (001) basal spacing of the unit cell and this spacing is characteristic of the type of stacking present. In finely crystalline material, basal spacing is often the main diagnostic feature.

There are three main groups of layered silicate minerals (Table 1). In the 1:1 layered silicates (or T-O), the layers are made up of one sheet of  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra combined with one sheet of octahedra. These layers are charge-balanced, and only weak bonds hold successive layers together in the stack. In the 2:1 layered silicates (or T-O-T), an octahedral sheet is sandwiched between the apices of two tetrahedral sheets. These T-O-T structures are either held together by weak van der Waals forces if they are neutral (e.g. as in talc), or may have cations between them for charge balance if substitutions in either sheet result in a residual layer charge (e.g. as in micas or smectites). In the 2:1:1 layered silicates (or T-O-T-O), an additional octahedral sheet is sandwiched between each T-O-T layer.

Two features of layer silicates are of particular structural interest. The first is how they cope with any mismatch between the tetrahedral and octahedral sheets, and second is the occurrence of polytypism due to different modes of layer stacking.

Table 1 shows a general phyllosilicate classification. The  $d_{001}$  basal spacing is the fundamental parameter distinguishing types of clays under XRD and TEM and other mineralogical techniques.

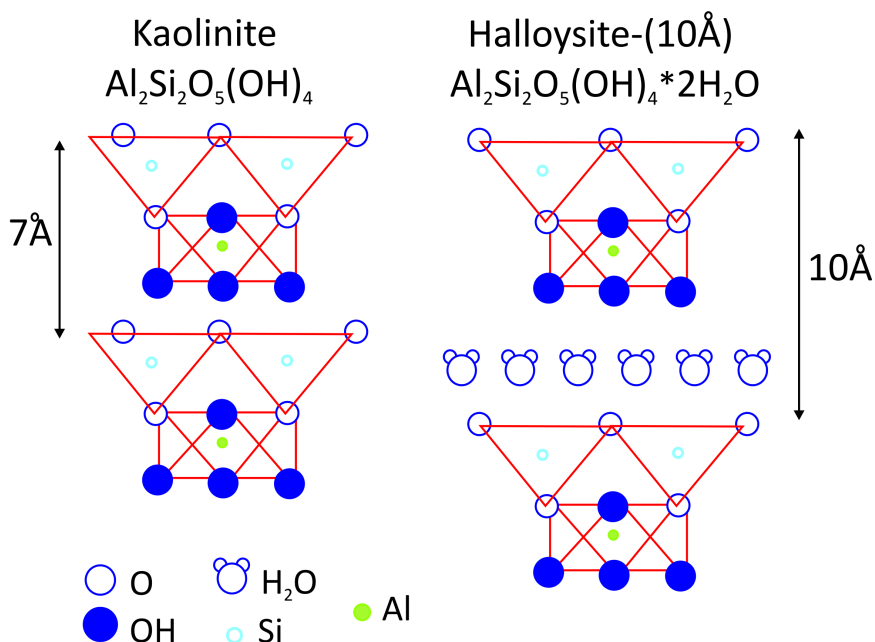


Figure 1: Structure of kaolinite and halloysite.

According to this classification, kaolinite and halloysite belong to the 1:1 phyllosilicate type, in the kaolin subgroup (Fig. 1). They have a characteristic 7 Å basal spacing and are dioctahedral phases.

Layered silicate type	Group	Characteristics	Subgroup	Species examples
1:1	kaolin-serpentine no interlayers	$d_{001} = 7\text{\AA}$	serpentine (tri)	chrysotile, antigorite, lizardite, berthierine
			kaolin (di)	kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
2:1	pyrophyllite-talc	no interlayer sites.	talc (tri)	talc
	smectite	with cations + $\text{H}_2\text{O}$ in interlayer sites. $d_{001} = 12 - 15\text{\AA}$	pyrophyllite (di)	pyrophyllite
			montmorillonite (dioctahedral)	montmorillonite, beidellite, nontronite
			saponite (trioctahedral)	saponite, hectorite, stevensite
	vermiculite	with cations + $\text{H}_2\text{O}$ in interlayer sites. $d_{001} = 12 - 15\text{\AA}$	dioctahedral	dioctahedral,
			vermiculite	vermiculite
			trioctahedral	trioctahedral
	mica	with cations in interlayer sites $d_{001} = 10\text{\AA}$	vermiculite	vermiculite
			dioctahedral	muscovite, paragonite, illite, glauconite
			trioctahedral	phlogopite, biotite, lepidolite
brittle mica	with cations in interlayer sites $d_{001} = 10\text{\AA}$	trioctahedral	margarita	
		trioctahedral	clintonite	
		trioctahedral	clintonite	
2:1 (inverted ribbons)	palygorskite-sepiolite (=fibrous clays)	no interlayer sites	palygorskites	palygorskite
			sepiolites	sepiolite
2:1:1	chlorite	$d_{001} = 14\text{\AA}$	sepiolites	sepiolite
			chlorites	donbassite
			trioctahedral	clinochlore, chamosite
			di, tri octahedral	cookeite, sudoite

Table 1: Classification of phyllosilicates.



### 3 Nomenclature and Structure

Kaolinite, halloysite with dicrite, and nacrite form the kaolin group. All of them are dioctahedral 1:1 layer silicates, with  $\text{Al}^{3+}$  in octahedral positions. As in all natural dioctahedral minerals, the vacant and occupied octahedral sites form a distorted hexagonal pattern in which each large vacancy is surrounded by six smaller occupied sites. Newnham in 1961 pointed out that enlargement of the vacant site is due to mutual repulsion between adjacent  $\text{Al}^{3+}$  cations and the concomitant movement of coordinating anions towards one another along the shared octahedral edges.

The triclinic nature of kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) was suggested first by Brindley and Robinson (1945, 1946), who found that the indexing of X-ray powder patterns required a unit cell shape slightly distorted from the monoclinic geometry reported originally by Ross and Kerr (1931) from microscopic evidence and by Gruner (1932) from X-ray evidence. Brindley and Robinson, on the basis of better X-ray powder data, correctly determined that kaolinite instead must have a 1-layer structure in which adjacent layers are shifted by  $-a/3$ , that is, a dioctahedral modification of the 1M structure. Although vermicular macroscopic crystals of kaolinite exist, Mansfield and Mansley (1972) showed that these are always complexly intergrown by  $\pm 120^\circ$  pseudo-twin rotations around the normal layer and sometimes, in addition, by a  $180^\circ$  twin rotation around the  $x$  axis.

Honjo et al. (1954) proposed a triclinic layer arrangement for the structure of halloysite-(7 Å); however, on the basis of the SAED pattern, they deduced a monoclinic unit cell for halloysite-(7 Å) (Kohyama et al., 1978; Mitra & Bahattacherjee, 1975; Chukhorv & Zvyagin, 1966). Further, Kohyama et al. (1978) suggested a two-layer monoclinic structure with a Cc space group for both halloysite-(7 Å) and halloysite-(10 Å). The two-layer structure has been consistently observed in tubular halloysite (Chukhrov & Zvyagin, 1966; Kohyama et al. 1978; Noro, 1986). Bookin et al. (1989) studied the nature of stacking faults in kaolin-group minerals by analysing XRD profiles. They showed that a 1:1 layer structure, for a regular alternation of translations along the  $b$  axis, leads to a structure similar to that described by Chukhrov et al. (1966) for kaolinite. They suggested that the halloysite-like structure may be the end member of this defect-type kaolinite.

Mehnel (1935) recognized two different forms of halloysite, a less hydrous form with a composition near that of kaolinite [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] and with a basal spacing near 7.2 Å, and a more hydrous form with a composition near  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and a basal spacing close to 10.1 Å. Mehnel (1935) used the terms *halloysite* and *metahalloysite* for the more hydrous and the less hydrous forms, respectively. Various nomenclature schemes have been suggested for the two forms of halloysite, which have resulted in considerable ambiguity. See Table 2 for the considered terms.

MacEwan (1947) suggested that *halloysite* be used in a general sense and prefixed appro-

1	2	3	4	5
7 Å-halloysite or halloysite-(7 Å)	metahalloysite	dehydrated halloysite	halloysite	halloysite
10 Å-halloysite or halloysite-(10 Å)	halloysite	halloysite	hydrated halloysite or hydrohalloysite	endellite

Table 2: Terms used for halloysites

priately for particular forms. The only unambiguous nomenclature is to indicate the basal spacing, as in the terms (1) in the table. It suffices to give the spacings with no higher precision than 7 Å and 10 Å although, in fact, there are some variations in the exact values. This is the nomenclature recommended by the AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles).

The transformation of the 10 Å to the 7 Å form in atmospheres of controlled relative humidities was studied by Brindley and Goodyear (1948) by applying the treatment of Hendricks and Teller (1941) for diffraction by interstratified layer structures. The initial spacing of about 10 Å diminished to an average value of about 9.5 Å as a result of the interstratification of dehydrated layers. Between the 9.5 Å and the 7.9 Å stages, it was thought that mixtures were present. Aldrich and Carr (1972) followed the transformation in somewhat greater detail and are of the opinion that a continuous series of interstratified states exists between the 10 Å and 7 Å forms, each state being in equilibrium with the ambient atmosphere. The final reduction to the 7 Å state requires gentle heating. It is probably optimistic to consider that any clay mineral transformation proceeds in a wholly homogeneous manner because of the differences in particle size and form. Some particles may dehydrate more readily (or less readily) than others so that even if equilibrium is established, there are still differences between the precise state of dehydration reached by different particles.

Therefore, the structure of kaolinite and halloysite is the consequence of the stacking of tetrahedral and octahedral sheets (1:1 phyllosilicate) but, in the case of halloysite, the 1:1 unit layers are separated by a monolayer of water not present in kaolinite (Fig. 1). The presence of this layer of water produces a large basal spacing in the more hydrous halloysite form (10 Å), which easily distinguishes 10 Å halloysite from kaolinite that has a smaller spacing (7 Å). However, the identification of (7 Å)-halloysite is ambiguous because its diffraction and thermal patterns are almost identical with that of disordered kaolinite (Brindley, 1980). The most efficient and sensitive tools for identifying minerals of the kaolin subgroup are infrared (IR) and Raman spectroscopies (Frost, 1995, 1998; Frost & Vassallo, 1996; Frost et al., 1996; Frost & Shurvell, 1997). Each kaolin mineral exhibits a specific IR spectrum and presents distinct interactions to intercalation processes.

## 4 Chemical composition

Halloysite has the same theoretical chemical composition as kaolinite except for its higher water content. In halloysite, unit layers are separated by a monolayer of water molecules. The ideal unit formula for halloysite-(7 Å) and halloysite-(10 Å) is  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $n = 0$  and 2, respectively (Bailey, 1988; Guggenheim & Eggleton, 1988). However, the chemical composition is subject to little variation. The common presence of impurities, such as associated clay minerals, Fe oxides, or poorly organized minerals (some of which may also be localized within halloysite tubes) in halloysitic and/or kaolinitic samples makes it difficult to assess their chemical composition (White & Dixon, 2002).

Chemical analyses of halloysites reveal variable and significant amounts (up to 12.8%) of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . This finding may be due to the partial isomorphous substitution of  $\text{Fe}^{3+}$  for  $\text{Al}^{3+}$  in the octahedral sheet (Churchman & Theng, 1984; Wada & Mizota, 1982; Hart et al., 2002) or to physical mixtures with very fine iron oxides (e.g. hematite and goethite).

For a long time, kaolinite was considered to have no isomorphous substitution. In fact, detailed chemical analyses (Rengasamy et al., 1975; Lietard, 1977), electron microprobe analyses (Jepson & Rowse, 1975), Mossbauer spectroscopy (Komusinski et al., 1981; Fysh et al., 1983), ESR spectroscopy (Mestdagh et al., 1982; Brindley et al., 1986), infrared spectroscopy (Mendelovici et al., 1979), EXAFS spectroscopy (Bonnin et al., 1982), NMR spectroscopy (Stone & Torres-Sánchez, 1988), and more recently, electron paramagnetic resonance (Balan et al., 2007) show that small, variable amounts of iron (up to almost 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) can be accommodated within the octahedral sheet. Only occasionally have larger substitutions (up to 7% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) been detected in kaolinites by scanning TEM (Petit & Decarreau, 1990).

## 5 Relation between morphology and crystal chemistry

The particle morphology of halloysite appears to be related to crystallization conditions and geological occurrences (Joussin et al., 2005 and references therein).

Spheroidal, tubular, and plate halloysite have been described (Fig. 2, 3). The diameter of spherules ranges from 0.05 – 0.50  $\mu\text{m}$  (Sudo, 1953), which is a common morphology in weathered volcanic ashes and pumices; Noro, 1986; Tazaki, 1979, 1982; Churchman & Theng, 1984; Nagasawa & Noro, 1987; Ward & cjs, 1990 among others). Spheroidal morphology is related to the saturation state of solutions. Since the dissolution rate of volcanic glass is high, the solution in contact with the glass is likely to be highly supersaturated. By analogy with the formation of spheroidal kaolinite from solution, this condition leads to the precipitation of spheroidal halloysite (Tomura et al., 1985; Huertas et al., 1999).

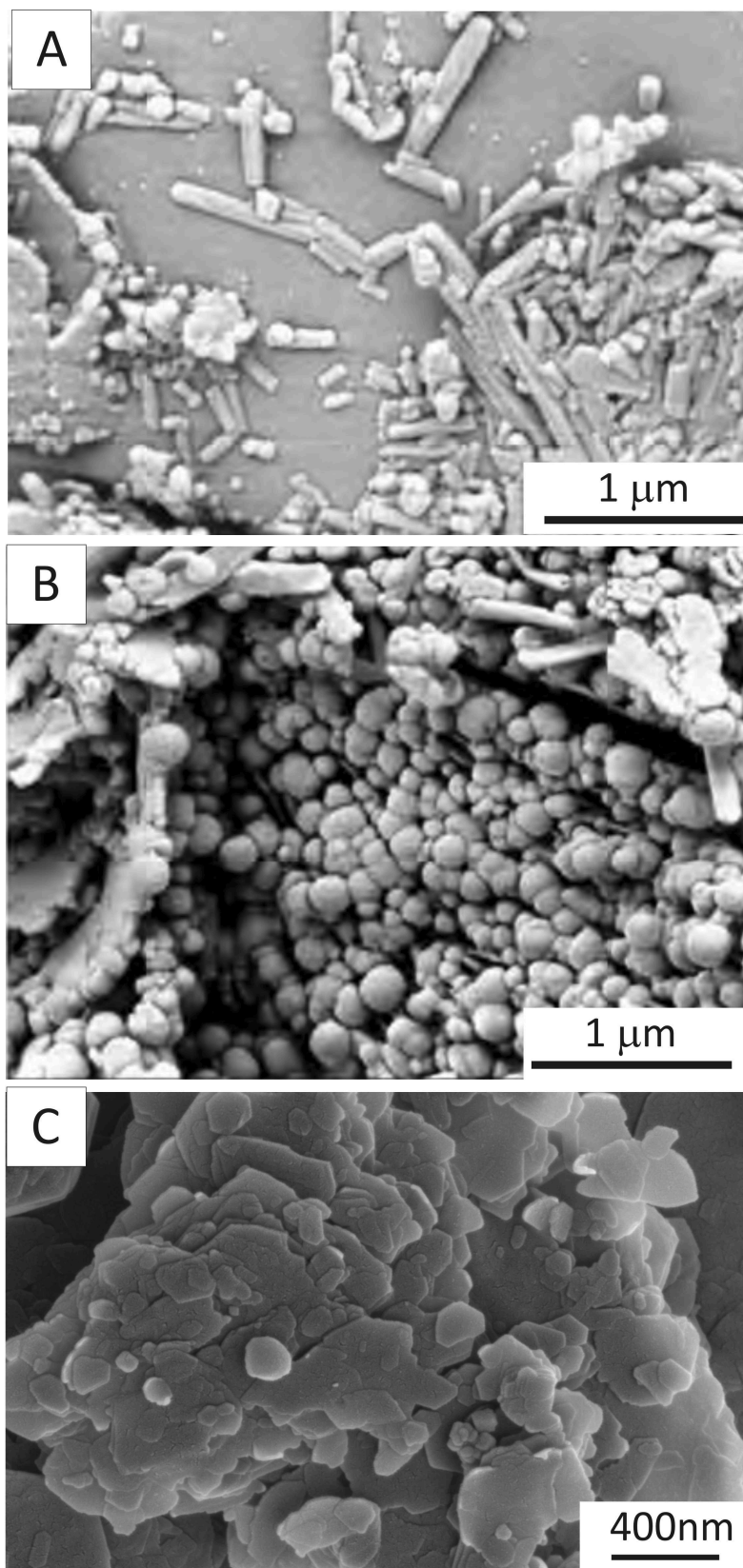


Figure 2: SEM images showing morphologies of halloysite. Short-tube and spheroidal (A, B) and tabular halloysite (C). A, B modified from Ecce & Shroeder, (2007).

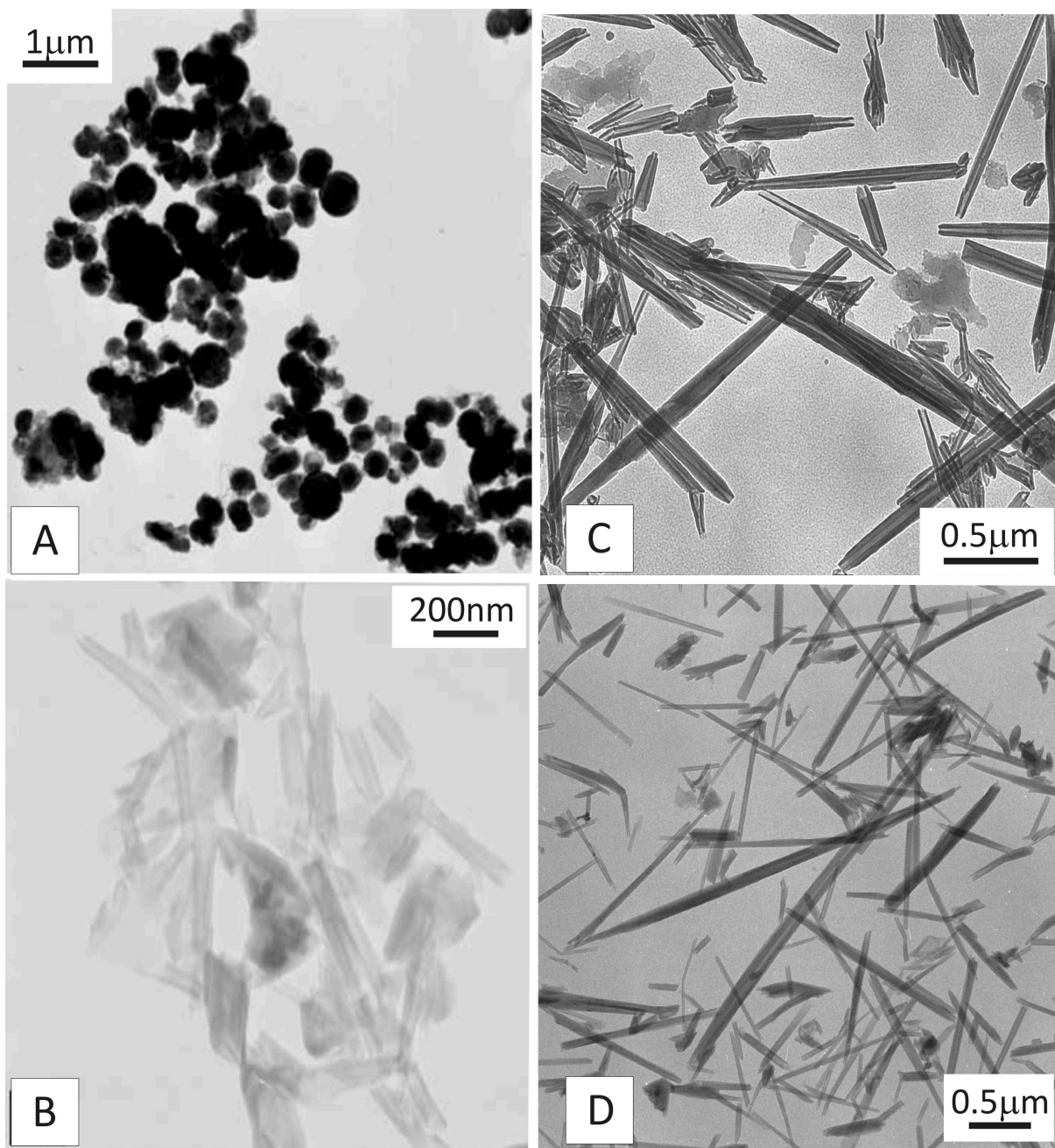


Figure 3: TEM images showing morphologies of halloysite; spheroidal (A), short-tubes (B), and long-tubes (C, D). A, B modified from Joussein et al. (2005), and C, D modified from Inoue et al. (2012).

The dominant morphology of halloysite is tubular. The tubules may be long and thin, short and stubby, or emerging from other tubes (see Nagasawa & Miyazaki, 1976; Noro et al., 1981; Nagasawa & Noro, 1987; Churchman et al., 1995; Adamo et al., 2001). The lengths of halloysite tubules cover a wide range from 0.02 to  $> 30\mu\text{m}$ , whereas their widths range from  $< 0.05$  to  $0.2\mu\text{m}$ . The greater curvature of the core of halloysite crystals seems to be linked to a smaller number of stacked layers (Dixon & McKee, 1974). Most workers have considered curved halloysite tubes to be derived from crystalline minerals such as feldspar and mica. These alteration processes involve the dissolution of previous phases and may involve the formation of an amorphous phase because the structures of these parent minerals are completely different from that of halloysite (e.g. Nagasawa & Noro, 1987). Singh and Silkes (1992) suggest that they are produced by the rolling of platy kaolinite. They show plates fracturing and folding to form tubes. Robertson and Eggleton (1991) used TEM to show the alteration of kaolinite plates to tubular halloysite. More recently, Kogure et al. (2013) have reported, by HRTEM, the occurrence of prismatic halloysite as the consequence of the dehydration of halloysite-(10 Å) to halloysite-(7 Å) and the development of stacking parallel to the (001) layers.

Halloysite plates (or laths) have also been described, but less frequently than tubular or spheroidal halloysites. They are cited in volcanic ash soils, weathered pyroclastic, lateritic profiles, and in felsic plutonic rocks with hydrothermal alteration (Wicke et al., 1978; Carson & Kunzezo, 1970; Wada & Mizota, 1982; Nagasawa & Myazaki, 1976; Noro, 1986; Tazaki, 1979, 1982; De Souza Santos et al., 1965, 1966).

The majority of halloysites are rich in iron in the octahedral layer. The influence of iron contents on particle morphology has been well documented (Churchman, 2000; Hart et al., 2002), and this is probably because the iron content influences the b dimensions of the structure (Radoslovich, 1963; Noro, 1986; Bailey, 1990). Platy forms always contain relatively large amounts of iron (2 – 6% in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), whereas tubular particles are relatively Fe-poor (0 – 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Spheroidal halloysites exhibit a wide range of iron contents, from almost zero up to values comparable to those of any tubular halloysites (Noro, 1986; Churchman & Theng, 1984; Joussein et al., 2005). A trend is observed within tubular halloysites for the length of tubes to decrease as the structural iron content increases (Churchman & Theng, 1984; Churchman, 2000). Churchman & Theng (1984) suggest that a low concentration of iron in the system at the time of halloysite crystallization tends to favour long tubes; in contrast, appreciable concentrations of iron encourage nucleation, leading to short tubes. The iron content does not appear to influence the formation of spheroidal halloysites strongly. Instead, their formation may be influenced largely by their parent material and its rate of dissolution.

Kaolinites usually show planar morphologies like the other kaolin minerals (nacrite and dickite) (Fig 4). However, some authors have suggested a relationship between the struc-

tural iron and the kaolinite defects. There seems to be a decrease in crystallinity, and possibly in particle size, with an increase in iron substitution (Herbillon et al., 1976; Mestdagh et al., 1980; Mestdagh et al., 1982; Cases et al., 1982). Balan et al. (2007) suggest that the proportion of  $\text{Fe}^{3+}$  ions located near a stacking fault is similar to that occurring in normally stacked layers. This is an indication that the formation of stacking faults in kaolinite is not related to the occurrence of structural  $\text{Fe}^{3+}$  ions as previously observed in other kaolinite samples (e.g. Brindley et al., 1986; Stone and Torres-Sánchez, 1988; Petit and Decarreau, 1990; Balan et al., 2000). More recently, high-resolution TEM research has shown that kaolinite crystals have a high density of stacking defects (Kogure & Inoue, 2005), and that the degree of stacking disorder varies among individual grains (Kogure et al., 2010). Stacking faults are mainly caused by alternating  $t_1$  and  $t_2$  layer displacements and displacement of the octahedral vacancy, and/or by layer rotation. A high density of stacking defects in kaolinite produces lower crystallinity.

In tubular halloysite, the long axis is frequently coincident with the  $b$  axis, and only rarely with the  $a$  axis or another crystallographic direction in the  $a - b$  plan (Kohyama et al., 1978; Anand et al., 1985; Bailey, 1990). The tubes are formed by layer rolling caused by the dimensional misfit between the octahedral and tetrahedral sheets and weak interlayer bonding (Bates et al., 1950; Bates, 1959; Bailey, 1990). In halloysite-10 Å layers, rolling leaves a very small space between two adjacent layers. Although dehydration does not change this arrangement, shrinkage perpendicular to the  $a - b$  plane gives rise to large voids between different parts of the rolls (Kohyama et al., 1978; Churchman et al., 1995). The resulting increase in the overall size of the octahedral layer lessens the dimensional misfit between the octahedral and tetrahedral sheets, allowing the adoption of a planar shape as in kaolinite. The dimensional misfit between the octahedral and tetrahedral sheets also applies to kaolinite, but in this case the misfit is corrected by the rotation of alternate tetrahedrals in opposite directions (Radoslovich, 1963; Bailey, 1990). In halloysite, this rotation is blocked by interlayered water molecules. The basal oxygen atoms of the tetrahedral sheet form a regular six-fold hexagonal structure, producing a 2M1 layer sequence. In kaolinite, on the other hand, the symmetry of the basal oxygens is ditrigonal (distorted hexagonal) with a 1M sequence. According to Singh (1996), the misfit between the apical oxygen plane and the inner OH plane can be corrected by a combination of layer rolling and tetrahedral rotation. The rolling mechanism encounters significantly less resistance from Si-Si repulsion than from tetrahedral rotation. The octahedral sheet probably provides only negligible resistance to rolling.

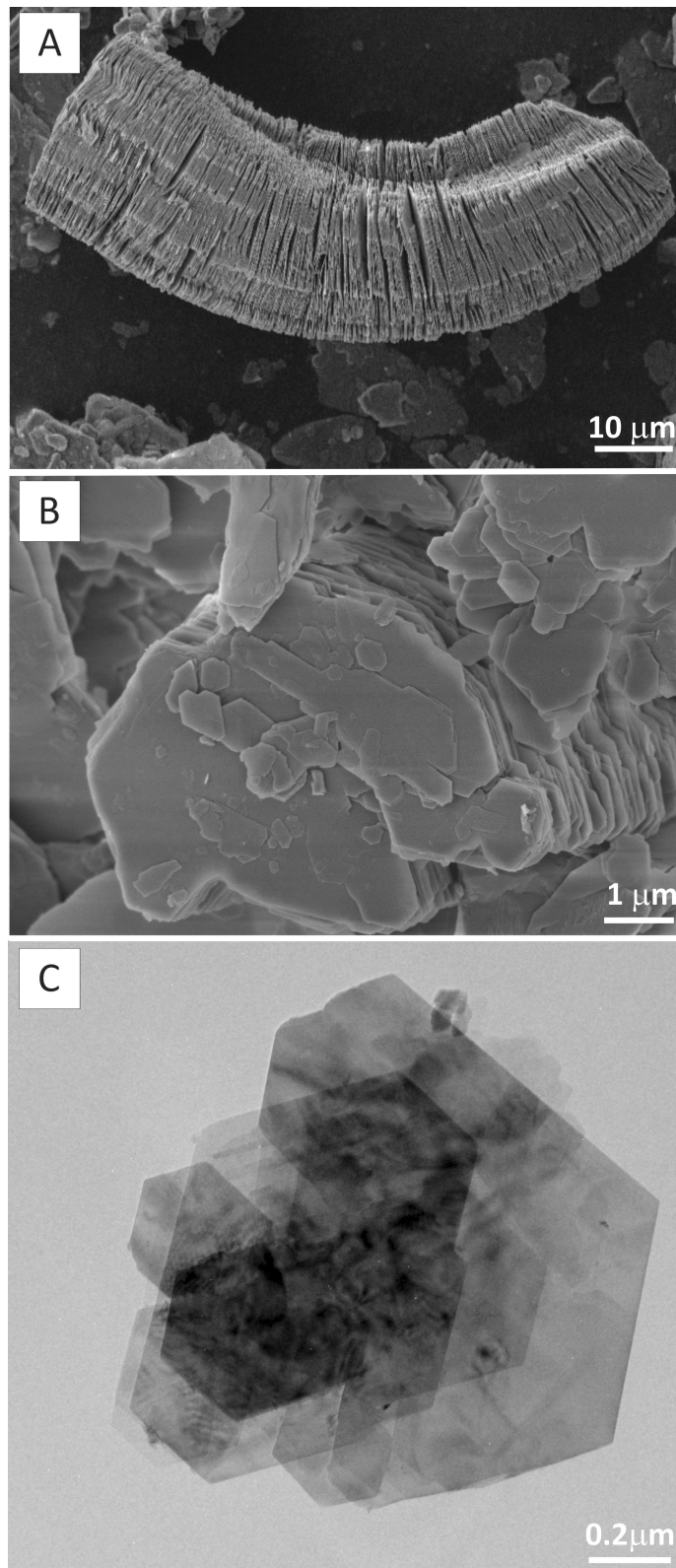


Figure 4: Electron microscope images of a kaolin formed under weathering conditions. SEM images of vermicular aggregates of kaolinites (A) formed by planar and pseudo-hexagonal plates (B). TEM image of single pseudo-hexagonal plates of kaolinite (C).



## 6 Genesis and geological occurrences

Great attention has been paid to the genetic relation between halloysite and kaolinite; however, this relation is difficult to demonstrate because of their structural and chemical similarity. Gorbachev in 1977 already indicated from thermodynamic studies that halloysite is a metastable mineral forming during feldspar alteration and precipitating from aluminium solutions. With enough time, the halloysite may be completely replaced by the more stable kaolinite during the dehydration of halloysite. In nature, it is not easy to establish the condition of formation of these minerals because the kinetics of the mineral reaction at low-temperature environments is controlled by different factors such as temperature, time, the fluid/rock ratio, and the composition of fluids and source rock. As mentioned in the previous section, the relative abundance of halloysite with respect to kaolinite decreases with increasing weathering and hydrothermal alteration. Parham (1969 a,b) suggested that halloysite can be rapidly converted into platy kaolinite. De Souza Santos et al. (1965) reports that drying may alter hydrated tubular halloysite to tubular kaolinite via dehydrated halloysite. The reverse transformation of kaolinite to halloysite was reported by Tari et al. (1999) and Bobos et al. (2001). Singh & Gilkes (1992) explained the transformation in terms of fragmentation into laths that roll to form halloysite (Singh, 1996; Singh & Mackinnon 1996). The reasons why kaolinite becomes hydrated in a natural environment are still unclear.

Halloysite and kaolinite are abundant phases in soils and in weathered and hydrothermally altered rocks.

In soils, halloysite has been described more frequently than kaolinite. In volcanic or ash soils, tubular halloysite crystals with relatively low iron concentrations and platy halloysite crystals with higher iron concentrations have been described by Hart et al. (2002). Dudas and Harward (1975) identify halloysite and some allophane, and Delvaux et al. (1992) describe the coexistence of halloysite and kaolinite in volcanic soils. They suggest a sequence where kaolinite content progressively increases at the expense of hydrated halloysite with increased soil weathering. Accordingly, particle shape varies from spheroids to tubes and then to plates. In soils developed on felsic and metamorphic rocks, the formation of gels and halloysite-like minerals with a great variety of morphologies, planar, spheroidal, and tubular and gels have been described from the alteration of feldspars and phyllosilicates (Romero et al., 1992). These authors suggest that the formation of an intermediate amorphous phase promotes halloysite crystallization.

In weathered rocks, halloysite and kaolinite can form from primary minerals. In all cases, there is a dissolution process of primary minerals (feldspars, muscovite, and biotite) and crystallization of the kaolin minerals. The process is more effective under humid and temperate climates. Jeong et al. (2000) describe, in a weathering profile of granite, how

the plagioclase is partially weathered to halloysite and biotite to kaolinite via the crystallization of mixed-layer biotite/vermiculite. The formation of halloysite or kaolinite in this case is controlled by the structure of the primary rock. Samotoin & Bortnikov (2011) describe the replacement of muscovite, biotite, and chlorite by kaolinite in granites and pegmatites. The kaolinite is formed from a solution that arises owing to the decomposition of primary minerals and crystallizes immediately at the surface of these minerals without the participation of any intermediate amorphous or crystalline phases. They describe several stages: formation of solutions related to decomposition of primary minerals, growth of kaolinite layers in epitactic orientation on (001) surfaces of primary minerals, formation of steps of screw dislocations at the surface of kaolinite nanocrystals, growth controlled by a helical mechanism, and finally, the formation of pseudomorphs replacing primary minerals. Inoue et al. (2012) show the crystallization of tubular halloysite via the dissolution of feldspars in a quartzdiorite and precipitation from solution. When the fluid/rock ratio decreases, the halloysite begins to dehydrate and dissolve. Nucleation of kaolinite takes place on the edges and in the shrinkage pores of dehydrated halloysite. At the incipient growing stages of kaolinite, there is a topotactic relationship of  $b^*$  halloysite parallel to  $b^*$  kaolinite. Robertson and Eggleton (1991) describe, by SEM and TEM, the alteration process of muscovite to kaolinite and, subsequently, from kaolinite to halloysite. The growth of kaolinite from muscovite has a topotactic relation with (001) parallel layers in both minerals. Galán & Vivaldi (1973) describe the formation of kaolinite and minor halloysite and allophone from feldspars and micas by the weathering of felsic igneous rocks. Singh and Silkes (1992) suggest the alteration of mica to kaolinite and kaolinite to halloysite by the rolling of platy kaolinite. They show plates of kaolinite fracturing and folding to form tubes. Magasawa & Noro (1987) indicate that the weathering of feldspar in granitic rocks produces tubular halloysite; in contrast, the weathering product of pyroclastic/vitreous materials takes the shape of balls, nodules, scrolls, or short tubes. Hong et al. (2009) describe the crystallization of halloysite from a Si-Al amorphous gel in a laterite profile, along with the dissolution of coarse-grained kaolinite ( $1 - 2 \mu\text{m}$ ) with irregular or rounded edges, uneven (001) surfaces, and well-developed amorphous spots in kaolinite crystals. All of these features evidence dissolution of the previous coarser kaolinite particles, and Bauluz et al. (2008) report the crystallization of nanoparticles of kaolinite from the alteration of K-feldspar via the formation of an Al-Si gel.

In sedimentary rocks and paleosoils, kaolinite can be a very abundant clay mineral. In contrast, in these lithologies halloysite is usually scarce. Kaolinite formation requires intensive weathering involving warm to tropical temperatures and high rates of fresh water percolation through feldspar and other minerals in source rocks (Weaver, 1989; Robert and Kennett, 1992). An increase in the rate of water percolation through a source rock of requisite composition under warm conditions usually results in an increase in the

amount of kaolinite formed. There are some geological periods whose record contains abundant kaolinite, and they have been associated to warm, humid climate conditions such the Lower Cretaceous and the Paleocene–Eocene boundary (Fig. 5).

During the Lower Cretaceous (Wealden), a warm, humid regime has been documented through northwest Europe (Wright et al., 2000) and southwest Europe (Bauluz et al., 2014, 2015). From studies in southern England, the Wealden climate was summarized by Allen (1998) as seasonal in nature and hot to very warm (circa 25°C), alternating with cooler periods (circa 10°C). They describe periods of high rainfall alternating with remissions and droughts. Haywood et al. (2004) reports a paleoclimate model for the Early Cretaceous (Barremian) focusing on the Weald of SE England. The model predicts cold months (4 – 8°C) and warm months (36 – 40°C) with high precipitation rates for all seasons with little evidence for prolonged drought.

Wright et al. (2000) describe facies and mineralogical evidence of the development of paleosoils formed during warm, humid conditions in non-marine sections in southern England. Bauluz et al. (2010a, 2011, 2012, 2014, 2015) report the occurrence of abundant kaolinite in continental siliciclastic series (Barremian) in the Iberian Range (NE Spain) (Fig. 6). The textural and crystallochemical characteristics of the kaolinites (inferred from XRD, SEM, and TEM) support an authigenic origin related to paleoclimate conditions. The availability of rainfall promoted dissolution silicates (quartz and feldspars) and the crystallization of kaolinite replacing these silicates and filling sediment pores.

During the Weald, bauxites and iron-rich paleosoils formed in Europe (Bardossy, 1982; Molina & Salas, 1993; Yuste et al., 2014). The term bauxite is used for lithified or unlithified residual weathering products rich in alumina and low in alkali elements, alkaline earth, and silica (Gow & Linozej, 1993). Bauxite occurs in a variety of textural forms, ranging from earthy through pisolitic to structured or massive. Mineralogically, they consist mainly of a mixture of Al hydroxides (gibbsite, diaspore, and boehmite), kaolinite, and Fe and Ti oxides and hydroxides. Bauxites described by Yuste et al. (2014) in the Iberian Range (NE Spain) are karst bauxites and belong to the Mediterranean-type karst bauxites of Bardossy (1982). These bauxites have complex pisolitic structures and are composed of well-crystallized kaolinite, gibbsite, goethite, and hematites (Fig. 7). SEM and XRD observations suggest that the bauxitization process took place in several stages, implying variations in water saturation conditions and coetaneity with intense weathering even during the Lower Cretaceous.

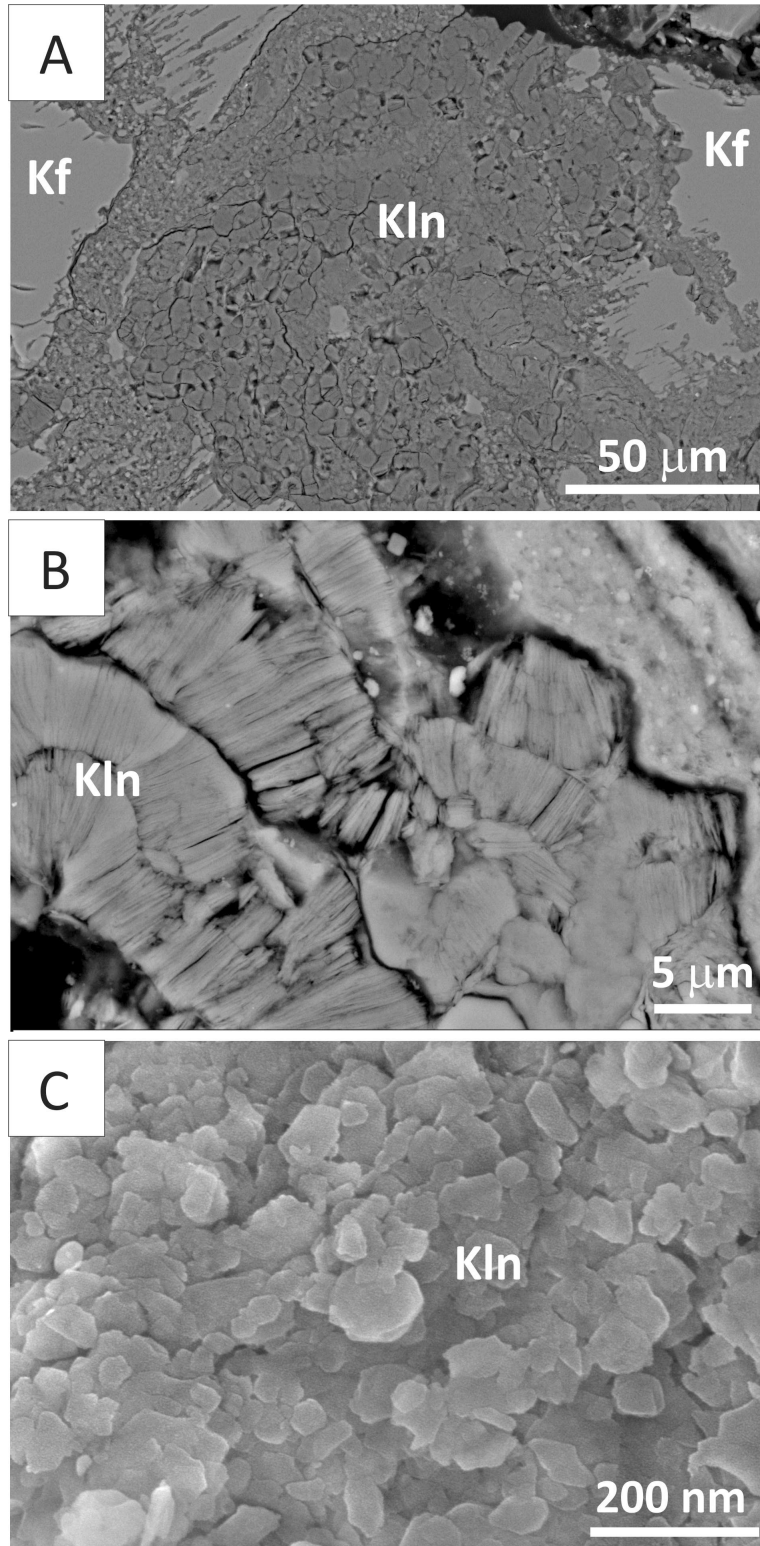


Figure 5: SEM images of a Paleocene–Eocene paleosol from NE Argentina. (A) Altered K feldspar that is replaced by kaolinite. Large magnification of kaolinite forming aggregates (B) and single particles of kaolinite forming the matrix (C). Kln= kaolinite, Kf= K feldspar.

An abrupt climate warming of 5 – 10°C during the Paleocene–Eocene boundary thermal maximum (PETM) 55 Myr ago is linked to the catastrophic release of ~ 1,050 – 2,100 Gt of carbon from seafloor methane hydrate reservoirs (Dickens et al., 1997). Although this methane and the CO<sub>2</sub> derived from oxidation probably contributed to the PETM warming, there is evidence based on carbon-isotope records that indicates a shift in the state of the climate during this period, characterized by large increases in mid-latitude tropospheric humidity and enhanced carbon cycling through terrestrial ecosystems (Bowen et al., 2004). This relative warming also produced a signal in the clay mineralogy associations promoting the crystallization of kaolinite. However, there are still some unresolved questions.

In marine sediments, Gibson et al. (2000) describe kaolinite-dominated clay suites in the latest Paleocene in the northern US Atlantic Coastal Plain. Kaolinite contents jump from < 5% to 50 – 60%, suggesting to them that kaolinite-rich source areas were widespread in the northeastern US during the latest Paleocene. Erosion of these source areas contributed the kaolinite, which was transported and widely dispersed into shelf environments of the Salisbury embayment. The increase in kaolinite, which occurred during a time of relatively high sea level, is probably the result of intensified weathering due to increased temperature and precipitation. Similar observations are reported by Schneider & Bowen (2013), who describe changes in inorganic nitrogen burial, clay minerals, and clastic grain size in near-shore marine sediments in New Jersey (USA) throughout the PETM, associated with enhanced continental weathering, erosion, and redeposition of ancient kaolinites, and eustatic sea-level variations. Bolle and Adatte (2001) studied Tethys (Egypt, Israel, Tunisia, Spain, and Kazakhstan) and Atlantic (England) marine sections, reporting a widespread abundance of kaolinite in marine sediments at all locations, which suggests a warm, humid climate with high rainfall during the late PETM. However, in coastal basins along the southern margin, warm, arid conditions associated with enhanced evaporation continued. In several papers focusing on the Paleocene–Eocene boundary in Williston Basin (North Dakota), they describe a terrestrial weathering profile characterized by intense pedogenesis during an ancient (circa 55 Ma) global event. The profile contains abundant kaolinite, poor organic carbon preservation, and ferric pisoliths. Handley et al. (2011) have suggested that the humid climate often suggested for the PETM was not global in nature.

Halloysite and kaolinite can also form by hydrothermal alteration. They are alteration products of dissolution/crystallization processes associated with moderately acid hydrothermal solutions. Previously, the primary phases in the rock (feldspars, phyllosilicates, volcanic glass, etc.) are dissolved by the solutions and, subsequently, the crystallization of halloysite and kaolinite takes place. The process depends on the temperature and composition of the hydrothermal fluid, rock/fluid ratio, and the composition of the primary rock. Therefore, the temperature crystallization of halloysite and kaolinite may

be variable. In general, halloysite crystallizes at temperatures below 100°C, kaolinite crystallizes at temperatures between 100 and 270°C, and pyrophyllite can form at temperatures higher than 270°C (Inoue, 1995; Bauluz & Subías, 2010). In their review of Spanish kaolin deposits, Galán & Vivaldi (1973) refer to the difficulty of distinguishing hydrothermal from weathered kaolin when alteration temperatures are very low. The formation of halloysite and kaolinite has been described by the hydrothermal alteration of different types of felsic rocks (volcanic and plutonic igneous rocks, and sedimentary rocks). These authors describe the formation of kaolinite and variable proportions of halloysite from hydrothermally altered felsic plutonic and metamorphic rocks that form large deposits in NW Spain. Ecce and Shroeder (2007) report the formation of halloysite (7 Å and 10 Å) and alunite from the hydrothermal alteration of volcanic rocks. Domínguez et al. (2010) show the alteration of subalkaline rhyolites that produces the crystallization of both kaolinite and halloysite; they establish at least three kaolinite generations during the alteration. Bauluz et al. (2010b) report the crystallization of kaolinite from ignimbrites in a silver epithermal deposit.

Ece et al. (2013) report the crystallization of halloysite and kaolinite in a hydrothermal system in volcanic rocks at temperatures of 38 – 129°C. From the alteration of felsic intrusive rocks, Muhammad & Zulfiqar (2008) describe kaolinite crystallization. In siliclastic rocks, Drews-Arnitage et al. (1996) report both the formation of kaolinite and halloysite. Kaolinite crystallization is associated to hydrothermal alteration with temperatures higher than 75°C and halloysite is associated to supergene alteration at lower temperatures and a higher pH than kaolinite formation.

## 7 Technological applications

### *Kaolin applications*

Kaolins are rocks comprised largely of one of the kaolin group of minerals (kaolinite, halloysite, dickite, and nacrite), and they can form both by weathering and hydrothermal alteration processes. The properties and applications of kaolinite (the most common kaolin mineral) are considered in this section. Kaolinite and kaolins have many industrial uses (Murray, 1963, 1999; Konta, 1980, 1995; González-López, 2000; King, 2009, among others), so only a brief summary of their applications is given. Kaolinite uses derive from favourable properties such as natural whiteness, fine particle size, non-abrasiveness, and chemical stability. Kaolinite is soft, has a low viscosity at high solids content in many systems, is readily wetted and dispersed in water and some organic systems, and can be produced with a controlled particle size distribution.

More than 50% of kaolin production is for the paper industry. Kaolin is used as a filler in the interstices of the sheet, which adds ink receptivity and opacity to the paper sheet.

Kaolin coating on the surface of the paper sheet makes sharp photographic illustrations and bright printed colours possible. The significant properties of kaolin of greatest value to the paper industry are whiteness, low viscosity, non-abrasiveness, controlled particle sizes, and flat hexagonal plates. Opacity, in particular, is an extremely important property to the paper industry. Brightness, gloss, and viscosity properties also depend on particle size (Lyons, 1958). Flow properties of kaolin clays, especially the kaolin coating clays used in the paper industry, are very important because of their influence on coat weight, smoothness, texture, and other properties. The rheology of kaolin is affected by particle size distribution, particle shape, electrokinetic effects between particles, the presence of impurities, and the degree of flocculation and dispersion.

Kaolin is used as a filler in many rubber goods. It adds strength, abrasion resistance, and rigidity to both natural and synthetic rubber products. In general, most rubber products extrude more easily after a kaolin filler is added. The primary reason that kaolin is used in rubber compounds is its whiteness and low cost, but it has excellent functional properties despite costing less than most other rubber pigments.

Kaolin is used in ceramic white ware products, insulators, and refractories in white wares. It aids in accurate control of moulding properties and adds dry and fired strength, dimensional stability, and a smooth surface finish to the ware. The excellent dielectric properties and chemical inertness of kaolin make it well suited for porcelain electrical insulators. In refractory applications, its dimensional stability, low water content, and high green strength make kaolin an important component.

Kaolin is used in paint because it is chemically inert, insoluble in the paint system, has a high covering power, gives the paint desirable flow properties, and is low in cost.

The addition of kaolin to thermosetting and thermoplastic mixes gives smoother surfaces, a more attractive finish, good dimensional stability, and high resistance to chemical attack. In addition, the flat hexagonal kaolin plates hide the reinforcing fibres and give the mix flow ability to simplify tile moulding of complex shapes.

Another special application for kaolinite is in the production of synthetic zeolites. Kaolinite can be treated with Na, Ca, Mg, and K hydroxides which, when heated to  $\sim 100^\circ\text{C}$ , will convert the kaolinite to zeolite structures with different pore sizes. These synthetic zeolites are used primarily as cracking catalysts in petroleum refining and to remove water from gas streams.

Kaolin has many other industrial applications for manufacturing ink, cement, detergents, adhesives, fertilizers, porcelain, enamels, insecticides, plaster, medicines, roofing granules, food additives, cosmetics, catalysts, chemicals, textiles, and so on.

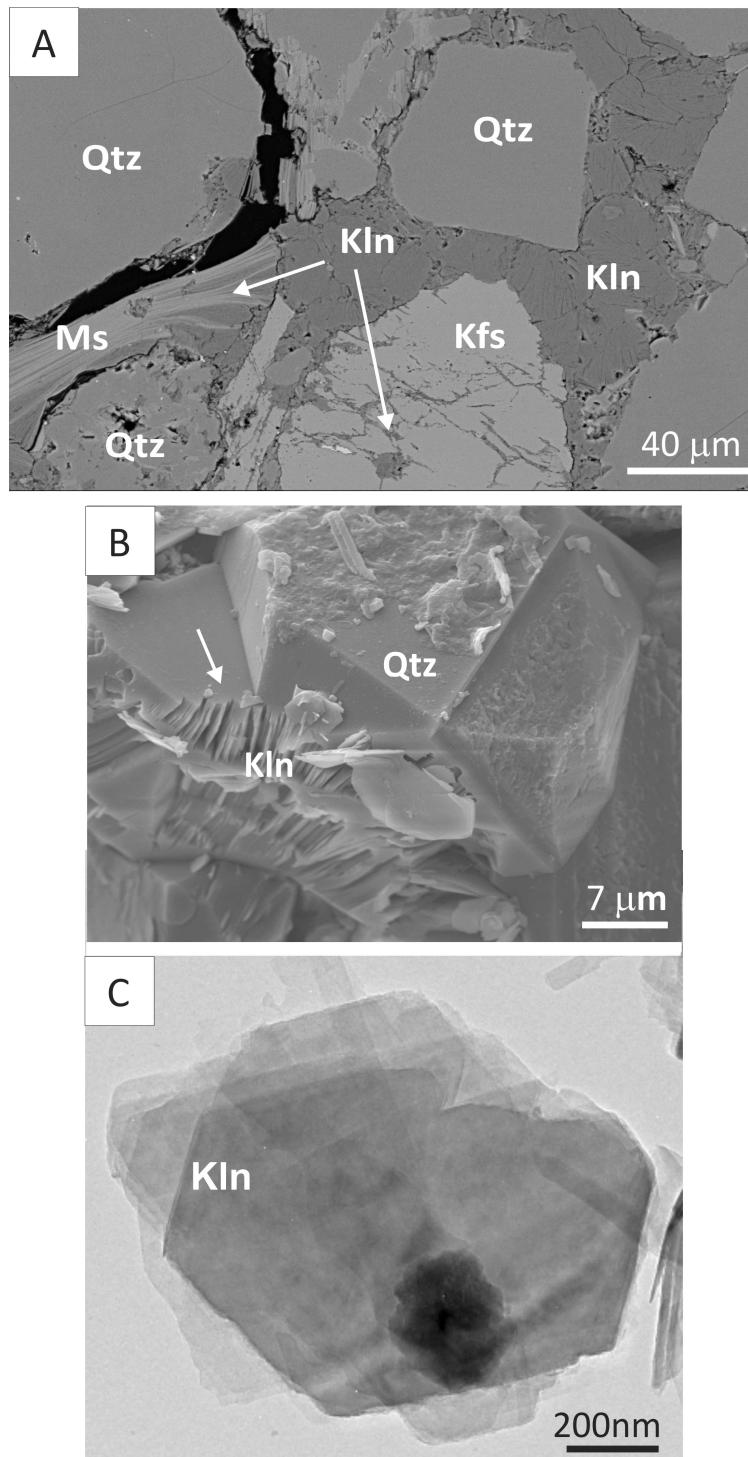


Figure 6: Electron Microscopy images of the Lower Cretaceous from the SE Iberian Range. A) SEM image of the texture of the rock. The image shows the replacement of K feldspars to kaolinite and the growth of kaolinite between the muscovite (Ms) cleavages. B) SEM images of quartz being replaced by kaolinite, C) TEM image of single crystals of kaolinite. Images modified from Bauluz et al. (2014). Kln= kaolinite, Qtz= quartz, Ms= muscovite, Kfs= K feldspar.



### *Halloysite applications*

As Kamble et al. (2012) suggest, in the field of pharmacy and health care, effectiveness of medicine and therapy is very important, failure or drawback in the drug therapy may lead to either ineffectiveness or side effects that hamper human health. Green nanotechnology aims at developing environmentally safe and less harmful nanoproducts. Halloysite clay nanotubes, nanocomposites, nanopowders, and so on are now emerging as trendsetters in green nanotechnology. Halloysite nanotubes (HNs) are ecofriendly nanotubes with a lower cost than carbon nanotubes. In recent years, there has been growing concern about the effect of carbon nanotubes on human health and on the environment because of their potentially toxic nature. HNs have numerous commercial applications including as additives in polymers and plastic, electronic components, drug delivery vehicles, cosmetics, and in home and personal care products.

Halloysite uses derive from its favourable properties (Schaefer, 2008; Mingliang et al., 2010) as a natural, nontoxic, and biocompatible mineral with a fine particle size, high surface area, superb dispersion, and high cation exchange capacity. It maintains uniform, sustained release rates and no initial overdosage. Halloysite is capable of prohibiting release unless triggered, thus providing tuneable release rates, and it is capable of loading multiple active agents simultaneously (Kamble et al., 2012). Halloysite reduces the volume of costly active agents, is implementable in many forms such as powders, creams, gels, lotions, and sprays. It has superior loading rates compared to other carriers, a fast adsorption rate and high adsorption capacity, in addition to high porosity and non-swelling. HNs are used for capturing circulating tumour cells. It was found that halloysite nanotube coatings promote an increased capture of leukemic cells; the key parameters that control cell capture under flow are the halloysite content and selection density (Hughes & King, 2010). HNs have also been investigated as a tubular container for the corrosion inhibitor benzotriazole, and as an additive in paints to produce a functional composite coating material (Dmitry et al., 2008).

HNs may be applied for controlled release. By varying internal fluid properties, the formation of nanoshells over the nanotubes, and of smart caps at the tube ends it is possible to develop various means of controlling the rate of release. They can also be used as protective coatings for the loading of agents for metal and plastic anticorrosion protection (Price et al., 2001). HNs are capable of entrapping active agents within the core lumen and in any void spaces contained in the multilayered walls of the cylinder. Halloysite is capable of retaining and releasing both hydrophilic and hydrophobic agents. HNs can be applied as a special delivery system. They are combined with existing pharmaceuticals for sustained drug delivery. Compared to carbon nanotubes, HNs are less expensive and have a larger surface area, which allows for greater control of drug loading

and elution profiles ([www.nanoclay.com](http://www.nanoclay.com)). As an example, HNs can carrier ZnO, which is an antimicrobial agent, into the lumen and surface, which produces an active packaging film where ZnO can strongly influence the antimicrobial activity of the HNs (Pasbakhsh & Churchman, 2015).

HNs may also be applied in wound-care products, promoting healing and reducing the chances of infection and scarring. Using halloysite as a drug delivery system in cases of burn care can be very beneficial. They are natural nanocontainers for the controlled delivery of glycerol as a moisturizing agent for the loading and extended release of glycerol for cosmetic applications (Dmitry et al., 2008), and they can be applied as a skin cleanser without an active agent (Cao et al., 2009).

HNs can also be applied as nano-sorbents for contaminants and pollutants from aqueous solutions (Liu et al., 2009).

## 8 Conclusions

Kaolinite and halloysite have a similar structure, composition, and genesis. Both minerals are dioctahedral 1:1 layer silicates and, compositionally, hydrated aluminium silicates. Halloysite and kaolinite may occur together in nature because they form under similar conditions in soils and in weathered and hydrothermal rock alterations. Their structure, morphologies, and physical properties make them useful for technological applications. More research on applying new techniques may increase our knowledge of their structure and genesis, and this knowledge will be useful in improving the processing and development of new applications.

## Acknowledgments

The author is very grateful to Prof. Juan Jiménez-Millán (University of Jaen) for his constructive comments and to Christine Laurin for English editing. The author is extremely grateful to Prof. José Manuel González López (University of Zaragoza), Prof. Donald R. Peacor (University of Michigan), and Prof. Fernando Nieto (University of Granada) for introducing her to the study of clays and the electron microscopy. The author also wants to thank Dr. María José Mayayo, Dr. Alfonso Yuste, and Dr. Ignacio Subías, members of her research group (*Recursos Minerales*, University of Zaragoza) for their collaboration during these years. Financial support for the research on clay development by the author and cited in this paper was provided by Research Projects CGL2009-07574 and CGL2013-46169-C2-1-P (Spanish Ministry of Science and Technology) and the Gobierno de Aragón and the European Social Fund (*Grupos consolidados*).

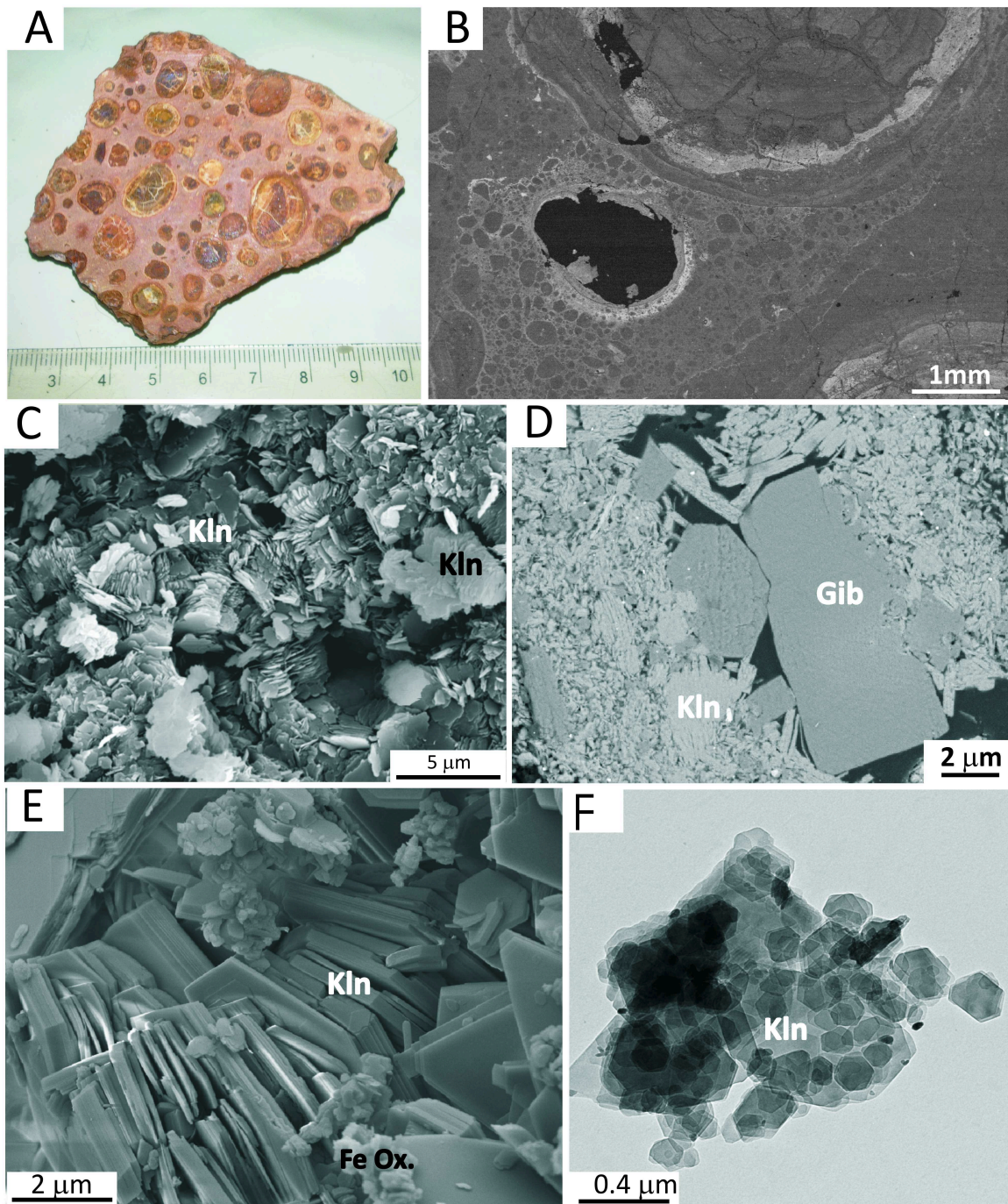


Figure 7: Images corresponding to bauxites of the SE Iberian Range. Hand sample of a bauxite fragment with its characteristic pisolithic texture (A). SEM images showing the pisolithic texture (B), kaolinite plates forming the matrix (C), the replacement of gibbsite by kaolinite (D) and kaolinite booklets forming the pisolites and matrix of the rock (E). TEM image of single particles of kaolinite (F). B, C and D modified from Yuste et al. (2014). Kln= kaolinite, Gbs= gibbsite, Fe Ox= Fe oxides.

## 9 References

- Adamo P., Violante P. & Wilson M.J. (2001): Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (southern Italy). *Geoderma*, 99, 295–316.
- Allen P. (1998): Purbeck-Wealden (early Cretaceous) climates. *Proc. Geologist's Association*, 109, 197–236.
- Anand R.R., Gilkes R.J., Armitage T.M. & Hillyer J.W. (1985): Feldspar weathering in a lateritic saprolite. *Clays Clay Minerals*, 33, 31–43.
- Bailey S.W. (1990): Halloysite – A critical assessment. Pp. 89–98 in: *Surface Chemistry Structure and Mixed Layering of Clays*. Proceedings of the 9<sup>th</sup> Int. Clay Conf. 1989 (V.C. Farmer & Y. Tardy, eds.). *Sciences Géologiques, Memoire*, 86, Strasbourg, France.
- Bailey, S.W. (1988): Polytypism of 1:1 layer silicates. In *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*, S.W. Bailey (ed.), pp. 9–27. *Reviews in Mineralogy*, Min. Soc. America, Chantilly, Virginia.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G. & Muller, J.P. (2000): Concentration of paramagnetic structural Fe<sup>3+</sup> in natural kaolinites. *Clays Clay Minerals*, 48, 439–445.
- Balan, E., Fritsch, E.M. Allard, T. & Calas, G. (2007): Inheritance vs. neoformation of kaolinite during lateritic soil formation: A case study in the Amazon basin. *Clays Clay Minerals*, 55, 253–259.
- Bardossy, G. (1982): *Karst Bauxites. Bauxite Deposits on Carbonate Rocks*. Elsevier, Amsterdam.
- Bates, T.F. (1959): Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. *Am. Miner.*, 44, 78–114.
- Bates, T.F., Hildebrand, F.A. & Swineford, A. (1950): Morphology and structure of endellite and halloysite. *Am. Miner.*, 35, 463–484.
- Bauluz, B. (2007): Illitization processes: Series of dioctahedral clays and mechanisms of formation. In: *Diagenesis and Low-Temperature Metamorphism. Theory, Methods and Regional Aspects*. Nieto F. & Jiménez-Millán J. (eds.). *Seminarios SEM*, 3, 31–39, ISSN 1698-5478.
- Bauluz, B. (2013): Clays in low-temperature environments. In: *Minerals at the nanoscale*. Nieto F. & Livi F.T. (eds.). *EMU notes in Mineralogy*, 14, 181–209. Published by the EMU.
- Bauluz, B. & Subías, I. (2010): Coexistence of pyrophyllite, I/S R1, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-rich illite in Silurian black shales (Sierra de Albarracín, NE Spain): Metamorphic vs. hydrothermal origin. *Clay Min.*, 45, 383–392.
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J., González López, J.M. (2008): Kaolinite crystallization from an amorphous phase in diagenetic sandstones. *Reunión SEM-SEA 2008, Macla*, 9, 49–50.
- Bauluz, B., Cedillo, A., Mayayo, M.J., Yuste, A. & González López, J.M. (2010a): Clay mineralogy of the kaolin-rich sedimentary deposits from the Weald facies in the Iberian Range (NE Spain). *18<sup>th</sup> Int. Sediment. Congress. Sedimentology at the foot of the Andes*, p 322.
- Bauluz, B., Cedillo, A. Subías, I., Páez, G., Ruiz, R. & Guido D. (2010b): Hydrothermal clays at

- the Futuro vein, Martha mine silver epithermal deposit, Deseado Massif, Patagonia, Argentina. SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clay, 117–118. Hermosin, M.C, Celis, R., Undabeytia, T., Bruna F. & Aparicio P. (eds.), Sevilla (Spain).
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J. & González López, J.M. (2011): Very early kaolinization of Weald facies sedimentary deposits in the Iberian Range (NE Spain): Possible origin related to a climatic weathering event. Euroclay 2011. Book of Abstracts, p.45.
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J. & González López, J.M. (2012): Minerales del caolín en el Weald de la Cubeta de Aliaga (NE España). Distribución e implicaciones geológicas. XXII Reunión Científica de la SEM-XXII Reunión Científica de la SEA. Macla, 16, 92–93.
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J. & Canudo, J.I. (2014): Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to palaeoclimate. Cretaceous Research. DOI: 10.1016/j.cretres.2014.03.014
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J. (2015): The use of the clay mineralogy as a paleoclimate tool: An example of the kaolinite rich-Weald facies in the Iberian Chains (NE Spain). Euroclay 2015. Abstracts Euroclay, p. 366.
- Bobos, I., Duplay J., Rocha J. & Gomes C. (2001): Kaolinite to halloysite-7 Å transformation in the kaolin deposit of Sao Vicente de Pereira, Portugal. Clays Clay Minerals, 49, 596–607.
- Bolle, M.P. & Adatte T. (2001): Palaeocene–early Eocene climatic evolution in the Tethyan realm: Clay mineral evidence. Clay Min, 36, 249–261.
- Bonnin, D., Muller, S. & Callas, G. (1982): Le fer dans les kaolins. Etude par spectrometries R.P.E., Mosbauer, EXAFS. Bull. Mineral., 105, 467–475.
- Bookin, A.S., Drits, V.A., Plancon, A. & Tchoubar, C. (1989): Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. Clays Clay Minerals, 37, 297–307.
- Bowen, G., Beerling, D.J. & Koch, P.L. (2004): A humid climate state during the Palaeocene/Eocene thermal maximum. Nature, 432, 495–499.
- Brindley, G.W. (1980): Order-disorder in the clay mineral structures. Pp. 125–196 in: Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification (G.W. Brindley & G. Brown, eds.). Mineralogical Society, London.
- Brindley, G.W. & Robinson, K. (1945): Structure of kaolinite. Nature, 156, 661–663.
- Brindley, G.W. & Robinson, K. (1946): The structure of kaolinite. Mineralog. Mag. 27, 242–253.
- Brindley G.W. & Goodyear J. (1948): X-ray studies of halloysite and metahalloysite. The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity. Min. Mag., 28, 407–422.
- Brindley G.W., Kao C., Harrison J.L., Lipsicas, M. & Raythatha, R. (1986): Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. Clays Clay Minerals, 34, 239–249.
- Cao, J., Hu, X. & Jiang, D. (2009): Synthesis of Gold Nanoparticle Using Halloysites. E-Jour. Surf. Sci. Nanotech., 7, 813–815.
- Carson, C.D. & Kunzezo, G.W. (1970): New occurrences of tabular halloysite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, 538–540.
- Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J. & Delon, J.F. (1982): Études des propriétés cristallographiques,

- morphologiques superficielles de kaolinites désordonnées. *Bull. Min.*, 105, 439–455.
- Chukhrov, F.V. & Zvyagin, B.B. (1966): Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Proceedings of the International Clay Conference, 1966* (L. Heller & A. Weiss, eds). Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, Israel.
- Churchman, G.J. (2000): The alteration and formation of soil minerals by weathering. F3-F76 in: *Handbook of Soil Science* (M.E. Sumner, editor). CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Churchman G.J. & Theng B.K.G. (1984): Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Minerals*, 19, 161–175.
- Churchman G.J., Davy T.J., Aylmore L.A.G., Gilkes R.J. & Self P.G. (1995): Characteristics of fine pores in some halloysites. *Clay Minerals*, 30, 89–98.
- de Souza Santos P., Brindley G.W. & de Souza Santos H. (1965): Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: Part III. A fibrous kaolin mineral from Piedade, Sao Paulo, Brazil. *American Mineralogist*, 50, 619–628.
- de Souza Santos P., de Souza Santos H. & Brindley G.W. (1966): Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: Part IV. A platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics. *American Mineralogist*, 51, 1640–1648.
- Delvaux B., Tessier D., Herbillon A.J., Burtin G., Jaunet A.M. & Vielvoye L. (1992): Morphology, texture, and microstructure of halloysitic soil clays as related to weathering and exchangeable cations. *Clays and Clay Minerals*, 40, 446–456.
- Dickens, G.R., Castillo, M.M. Walker, J.C.G. (1997): A blast gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology*, 25, 259–262.
- Dixon, J.B. & McKee, T.R. (1974): Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particules. *Clays Clay Minerals*, 22, 127–137.
- Dmitry, G.S., Zheludkevich, M., Yasakau, K., Lamaka, S., Möhwald, H. & Ferreira, M.G.S. (2006): Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection, *Adv. Mater.*, 18, 1672–1678.
- Domínguez, E., Iglesias, C., Dondi, M. & Murray, H. (2010): Genesis of the La Espingarda kaolin deposit in Patagonia. *App. Clay Sci.*, 47, 290–302.
- Drews-Armitage, S.P., Romberger, S.B. & Whitney, C.G. (1996): Clay alteration and gold deposition in the genesis and blue star deposits, Eureka County, Nevada. *Econ. Geol.*, 91, 1383–1393.
- Dudas, M.J. & Harward, M.E. (1975): Weathering and authigenic halloysite in soil developed in Mazama ash. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 39, 561–566.
- Ece, O. Ekinçi, B., Schroeder, P.A., Crowe P. & Esenli, F. (2013): Origin of the Düvertepe kaolin-alunite deposits in Simav Graben, Turkey: Timing and styles of hydrothermal mineralization. *Jour. Volcan. Geo. Res.*, 255, 57–78.
- Ece, Ö.I. & Schroeder, P.A. (2007): Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turplu area, Balıksesir, Turkey. *Clays Clay Minerals* 55, 18–35.
- Frost, R.L. & Shurvell, H.F. (1997): Raman microprobe spectroscopy of halloysite. *Clays Clay Minerals*, 45, 68–72.
- Frost, R.L. & Vassallo, A.M. (1996): The dihydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays Clay Minerals*, 44, 635–651.

- Frost, R.L., Fredericks, P.M. & Shurvell, H.F. (1996): Raman microscopy of some kaolinite clay minerals. *Can. Jour. Appl. Spectroscopy*, 41, 10–14.
- Frost, R.L. (1995): Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite. *Clays Clay Minerals*, 43, 191–195.
- Frost, R.L. (1998): Hydroxyl deformation in kaolins. *Clays Clay Minerals*, 46, 280–289.
- Fysh, S.A., Cashion, J.D. & Clark P.E. (1983): Mossbauer effect studies of iron in kaolin. I. Structural iron. *Clays Clay Minerals*, 321, 282–292.
- Galán, E. & Martín Vivaldi, J.L. (1973): Caolines españoles. *Geología, mineralogía y génesis. III: Clasificación de los depósitos de caolines españoles según su ambiente genético. Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, 12, 333–340.
- Gibson, T.G., Bybell, L.M. & Mason, D.B. (2000): Stratigraphic and climatic implications of clay mineral changes around the Paleocene/Eocene boundary of the northeastern US margin *Sedimentary Geology*, 134, 65–92.
- González-López, J.M. (2000): Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales, *Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 7–48.
- Gorbachev, B. F. (1977): Comparative stability and formation conditions of kaolinite and halloysite. *Lithology Min. Resour.*, 12, 700–707.
- Gow, N.N. & Lozej, G.P. (1993): Bauxite. *Geosci. Can.*, 9–16.
- Gruner, J.W. (1932): The crystal structure of kaolinite. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 83, 75–88.
- Guggenheim, S. & Eggleton, R.A. (1988): Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. *Hydrous phyllosilicates. Pp. 675–725 in: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas) (S.W. Bailey, ed.). Reviews in Mineralogy*, 19, MSA, Chelsea, MI.
- Handley, L., Crouch, E. M. & Pancost, R. D. (2011): A New Zealand record of sea level rise and environmental change during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.*, 305, 185–200.
- Hart, R.D., Gilkes, R.J., Siradz, S. & Singh, B. (2002): The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia. *Clays Clay Minerals*, 50, 198–207.
- Hendricks, S.B. & Teller, E. (1941): X-ray interference in partially ordered layer lattices. *J. chem. Physics.*, 10, 147–167.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. & Derouane, E.G. (1976): Iron in kaolinite with special relevance to kaolinite from tropical soils. *Clay Min.*, 13, 229–235.
- Hong, H., Li, Z. & Xiao, P. (2009): Clay mineralogy along the laterite profile in Hubei, South China: Mineral evolution and evidence for eolian origin. *Clays Clay Minerals*, 57, 5, 602–615.
- Honjo, G., Kitamura, N. & Mihama, K. (1954): A study of clay minerals by means of single-crystal electron diffraction diagrams — the structure of tubular kaolin. *Clay Min. Bull.* 2, 133–141.
- Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F. & Linares, J. (1999): Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chem. Geol.*, 156, 171–190.
- Hughes, A.D. & King, M.R. (2010): Use of naturally occurring halloysite nanotubes for enhanced

- capture of flowing cells. *Langmuir*, 26, 12155-12164.
- Inoue, A. (1995): Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. Pp. 220-246 In: *Origin in Mineralogy of Clays*, Velde, B. (ed.). Springer. 329 p.
- Inoue, A., Utada, M & Hatta, T. (2012): Halloysite-to-kaolinite transformation by dissolution and recrystallization during weathering of crystalline rocks. *Clay Min.*, 47, 373-390.
- Jeong, G.Y. (2000): The dependence of localized crystallization of halloysite and kaolinite on primary minerals in the weathering profile of granite. *Clays Clay Minerals*, 48, 196-203.
- Jepson, W.B. & Rowse, J.B. (1975): The composition of kaolinite – An electron microscope microprobe study. *Clays Clay Minerals*, 23, 310-317.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D. & Delvaux, B. (2005): Halloysite clay minerals – A review. *Clay Min.*, 40, 383-426.
- Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S. & Panda, B.K. (2012): Halloysite nanotubes and applications: A review. *Jour. Adv. Sci. Res.*, 32, 25-29.
- King, R.J. (2009): Kaolinite. *Geology Today*, 25, 75-78.
- Kogure, T. & Inoue, A. (2005): Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). *Am. Miner.*, 90, 85-89.
- Kogure, T., Elzea-Kogel, J., Johnston, C.T. & Bish, D.L. (2010): Stacking disorder in a sedimentary kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 58, 62-71.
- Kogure, T., Mori, K., Drits, V., Takai, Y. (2013): Structure of prismatic halloysite. *Am. Miner.*, 98, 1008-1016.
- Kohyama N., Fukushima, K. & Fukami, A. (1978): Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. *Clays Clay Minerals*, 26, 25-40.
- Komusinski, J., Stoch, L & Dubiel, S.M. (1981): Application of electron paramagnetic resonance and Mossbauer Spectroscopy in the investigation of kaolinite group minerals. *Clays Clay Minerals*, 18, 261-267.
- Konta, J. (1995): *Clays and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man*. *Appl. Clay Sci.*, 10, 275-335.
- Konta, J. (1980): Properties of ceramic raw materials. *Ceramic monographs. Handbook of ceramics*, Schmid-Freiburg, 1-32.
- Lietard, O. (1977): Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. PhD thesis, Nancy, France, 345 pp.
- Liu, M., Guo, B., Du, M., Chen, F. & Jia, D. (2009): Halloysite nanotubes as a novel beta-nucleating agent for isotactic polypropylene. *Polymer*, 50, 3022-3030.
- MacEwan, D.M.C. (1947): The nomenclature of the halloysite minerals. *Miner. Mag.*, 28, 36-44.
- Magasawa, K. & Noro, H. (1987): Mineralogical properties of halloysites of weathering origin. *Chem. Geol.*, 60, 145-149.
- Mansfield, C.F. & Bailey, S.W. (1972): Twin and pseudotwin intergrowths in kaolinite. *Am. Miner.*, 57, 411-425.



- Mehmel, M. (1935): Über die struktur von halloysit und metahalloysit? *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 90, 35–42.
- Mendelovici, E., Yarv, S.H. & Villalba, R. (1979): Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites. I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. *Clay Min.*, 14, 323–331.
- Mestdagh, M.M. Vielvoye, L., Herbillon, A.J. (1980): Iron-bearing kaolinite. II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Min.*, 15, 1–12.
- Mestdagh, M.M., Herbillon, A.J., Rodrique, L. & Rouxhet, P.G. (1982) Évaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites. *Bull. Miner.*, 105, 457–466.
- Mingliang, D., Baochun, G. & Demin, P. (2010): Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review. *Polymer Int.*, 59, 5, 574–582.
- Mitra, G.B. & Bhattacharjee, S. (1975): The structure of halloysite. *Acta Crystal.*, B31, 2851–2857.
- Molina, J.M. & Salas, R. (1993): Bauxitas kársticas del Cretácico inferior en Fuentespalda (provincia de Teruel): Estratigrafía, origen y paleogeografía. *Cuad. Geol. Iber.*, 17, 207–230.
- Muhammad, A.S. & Zulfiqar, A. (2008): Geochemistry of the kaolin deposits of Swat (Pakistan). *Chem. der Erde* 68, 207–219.
- Murray, H.H. (1963): Industrial applications of kaolin. *Proc. 10<sup>th</sup> Conf. Clays Clay Minerals*, 291–298.
- Murray, H.H. (1999): Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.*, 34, 39–49.
- Nagasawa, K. & Miyazaki, S. (1976): Mineralogical properties of halloysite as related to its genesis. Pp. 257–265 in: *Proceedings of the International Clay Conference 1975* (S.W. Bailey, ed.). Applied Publishing Ltd, Wilmette, USA.
- Nagasawa, K. & Noro, H. (1987): Mineralogical properties of halloysites of weathering origin. *Chem. Geol.*, 60, 145–149.
- Newnham, R.E. (1961): A refinement of dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals. *Mineralog. Mag.*, 32, 683–704.
- Noro, H. (1986): Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki city, Aichi prefecture, Central Japan. *Clay Min.*, 21, 401–415.
- Noro, H., Yamada, K. & Suzuki, K. (1981): An application of electron probe microanalysis for clay minerals. *Kobutsugaku Zasshi*, 15, 42–54.
- Parham, W.E. (1969a): Halloysite-rich tropical weathering products of Hong Kong. Pp. 403–416 in: *Proceedings of the International Clay Conference 1969*, Tokyo (L. Heller, ed.). Israel University Press, Jerusalem Tokyo, Japan.
- Parham, W.E. (1969b): Formation of halloysite from feldspar: Low temperature artificial weathering versus natural weathering. *Clays Clay Minerals*, 17, 13–22.
- Pasbakhsh, P. & Churchman, G.J. (2015): *Natural Mineral Nanotubes: Properties and Applications*. Apple Academic Press Inc., Canada, 485 pp.
- Petit, S. & Decarreau, A. (1990): Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Min.*, 25, 181–196.
- Price, R.R., Gaber, P.B. & Lvov, Y. (2001): In-vitro release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral. *Jour.*

- Microencapsulation, 18, 6, 713–722.
- Radoslovich, E.W. (1963): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicate. VI. Serpentine and kaolin morphology. *Am. Miner.*, 48, 368–378.
- Rengasamy, P., Krishna, G.S.R. & Sarma, V.A.K. (1975): Isomorphous substitution of iron for aluminium in some soil kaolinites. *Clays Clay Minerals*, 23, 211–214.
- Robert, C. & Kennett, J. (1992): Paleocene and Eocene kaolinite distribution in the South Atlantic and Southern Ocean: Antarctic climatic and paleoceanographic implications. *Marine Geol.* 103, 99–110.
- Robertson, I.D.M. & Eggleton, R.A. (1991): Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and plagioclase-derived kaolinite to halloysite. *Clays Clay Minerals*, 39, 113–126.
- Romero, R., Robert, M., Elsass, F. & Garcia, C. (1992): Abundance of halloysite neof ormation in soils developed from crystalline rocks. Contribution of transmission electron microscopy. *Clay Min.*, 27, 35–46.
- Ross, C.S. & Kerr, P.F. (1931): The kaolin minerals. Prof. Pap. U.S. geol. Surv, 165-151-180.
- Samotoin, N.D. & Bortnikov, N.S. (2011): Formation of nano- and microcrystals by weathering of phyllosilicates. *Geol. Ore Deposits*, 53, 340–352.
- Schaefer, K. (2008): Cosmetics and Toiletries Special Delivery. In: *Antioxidants and the Skin* (Ed. McMullen, R.L), 500 pp. SBN-13: 9781937235284.
- Schneider, M.A. & Bowen, G.J. (2013): Isotopic ratios and concentrations for mineral-associated and particulate organic fractions of sediment core Wilson Lake samples. doi: 10.1594/PAN-GAEA.824422.
- Singh, B. & Mackinnon, I.D.R. (1996): Experimental transformation of kaolinite to halloysite. *Clays Clay Minerals*, 44, 825–834
- Singh B. (1996): Why does halloysite roll? A new model. *Clays Clay Minerals*, 44, 191–196.
- Singh, B. & Gilkes, R.J. (1992): An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite. *Clays Clay Minerals*, 40, 212–229.
- Stone, W.E.E. & Torres-Sánchez, R.M. (1988): Nuclear magnetic resonance spectroscopy applied to minerals. Part 6. Structural iron in kaolinites as viewed by proton magnetic resonance. *J. Chem Soc., Faraday Trans L* 84, 117–132.
- Sudo, T. (1953): Particle shape of a certain clay of hydrated halloysite, as revealed by electron microscope. *Mineralogical Journal*, 1, 66–68.
- Tari G., Bobos I., Gomes, C.S.F. & Ferreira, J.M.F. (1999): Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7 Å transformation. *Jour. Colloid Interface Sci.*, 210, 360–366.
- Tazaki, K. (1979): Micromorphology of halloysites produced by weathering of plagioclase in volcanic ash. Pp. 415–422 in: *Proc. 6<sup>th</sup> Int. Clay Conf. 1978* (M.M.Mortland & V.C. Farmer, eds.). *Developments in Sedimentology*, 27, Elsevier, Amsterdam.
- Tazaki, K. (1982): Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes: Morphology and composition of halloysite. Pp. 573–584 in: *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Clay Conf. 1981* (H. Van Olphen & F. Veniale, eds.). *Developments in Sedimentology*, 35, Elsevier.

- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. & Kitamura, M. (1985): Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 33, 200–206.
- Wada, S.I. & Mizota, C. (1982): Iron-rich halloysite (10 Å) with crumpled lamellar morphology from Hokkaido, Japan. *Clays Clay Minerals*, 30, 315–317.
- Ward, C. & Roberts, F.I. (1990): Occurrence of spherical halloysite in bituminous coals of the Sydney basin, Australia. *Clays Clay Minerals*, 38, 501–506.
- Weaver, C.E. (1989): *Clays, muds and shales*. Springer, 787 pp., ISBN: 978-0-444-87381-1.
- White, G.N. & Dixon, J.B. (2002): Kaolin-serpentine minerals. Pp. 389–414 in: *Soil Mineralogy with Environmental Applications* (J.B. Dixon & D.G. Schulze, eds.). Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin.
- Wilke, B.M., Schwertmann, U. & Murad, E. (1978): An occurrence of polymorphic halloysite in granite saprolite of the Bayerischer Wald, Germany. *Clay Min.*, 13, 66–67.
- Wright, P., Taylor, K.G. & Beck, V.H. (2000): The paleohydrology of Lower Cretaceous seasonal wetlands, Isle of Wight, Southern England. *Jour. Sed. Res.*, 70, 3, 619–632.
- Yuste, A., Bauluz, B., Mayayo M.J. (2014): Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): Climatic influence and superimposed processes. *Geol. Jour.*, DOI: 10.1002/gj.2604.
- Yuste, A., Bauluz, B., Mayayo, M.J. (2013): Mineralogía y textura de las bauxitas kársticas de Fuentespalda (Maestrazgo, Teruel). XXIII Reunión Científica de la SEM. *Macla*, 17, 117–118.

# Mecanismos de Esfera Externa en Reacciones de Hidrosililación Catalítica

Manuel Iglesias

Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH

Universidad de Zaragoza-CSIC

*Premio a la Investigación de la Academia 2015. Sección de Químicas*

## Resumen

Recent reports on homogeneous catalytic hydrosilylation suggest that this reaction may not always operate by the generally accepted classical catalytic cycles. Ionic and concerted outer-sphere mechanisms are broadly accepted in hydrogenation catalysis; however, they have been barely reported for catalytic hydrosilylation. Mechanistic studies hint at the heterolytic splitting of Si–H bonds as initial step of the non-classical catalytic cycle.

## 1. Introducción

La catálisis se puede considerar uno de los pilares fundamentales de la química verde ya que juega un papel esencial en el diseño de procesos químicos sostenibles. El uso de catalizadores reduce considerablemente la temperatura y tiempos de reacción en comparación con procesos no catalizados, incluso dando lugar a reactividades inesperadas que pueden hacer posible la síntesis de nuevos materiales o fármacos. La mayor selectividad y economía atómica asociada a estos procesos reduce la generación de residuos, lo que a su vez disminuye el coste de tratamientos posteriores y, por lo tanto, la reducción del uso de energía y recursos [1].

Los catalizadores se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos según se encuentren en la misma fase que los reactivos o no, respectivamente. Los catalizadores heterogéneos son normalmente sustancias sólidas que actúan sobre sustratos en una fase líquida o gaseosa mientras que los homogéneos suelen utilizarse en disolución, al igual que los sustratos. Las principales ventajas de los catalizadores homogéneos frente a los heterogéneos son (i)

su mayor actividad y selectividad y (ii) la posibilidad de un estudio detallado de los mecanismos de reacción mediante el uso de técnicas espectroscópicas en disolución [2]. Gran parte de los catalizadores homogéneos se basan en complejos de metales de transición. Estos están compuestos de un centro de coordinación (que es un átomo o ión de un metal de transición) y un conjunto de iones o moléculas que lo rodean denominados ligandos. El número de ligandos que se unen al metal y la geometría del complejo dependen de las propiedades estéricas y electrónicas de ambos. La estructura electrónica del complejo se puede describir considerando un modelo iónico que permite asignar cargas formales al centro metálico (estado de oxidación) y a los ligandos enlazados a este. El estado de oxidación del complejo y la naturaleza de los ligandos tienen una gran importancia, ya que ambos factores determinan la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. La presencia de vacantes coordinativas, que pueden ser generadas mediante la presencia de ligandos lábiles, es decir, que se disocian fácilmente para dar lugar a complejos insaturados, permite la interacción del sustrato o sustratos (moléculas que sufren la transformación química) con el centro metálico. Estas interacciones dan lugar a la activación de moléculas *inertes* que pueden ahora ser convertidas mediante una reacción química en los productos deseados. Por ejemplo, el etileno, que es una molécula ligeramente básica, puede interactuar con un centro metálico mediante cesión electrónica desde los orbitales  $\pi$  del doble enlace C=C a un orbital d vacío del metal (donación  $\sigma$ ). Sin embargo, ya que las olefinas son solo débilmente básicas, se necesita otra contribución enlazante para estabilizar el complejo: la donación electrónica desde los orbitales  $d$  (llenos) del metal a los orbitales  $\pi$  antienlazantes ( $\pi^*$ ) (vacíos) de la olefina, que se denomina retrodonación  $\pi$  ( Figura 1) [3].

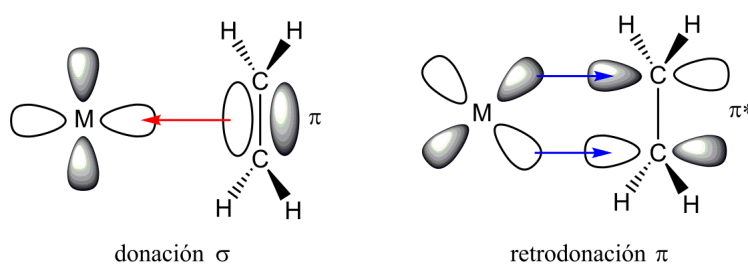
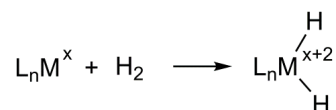


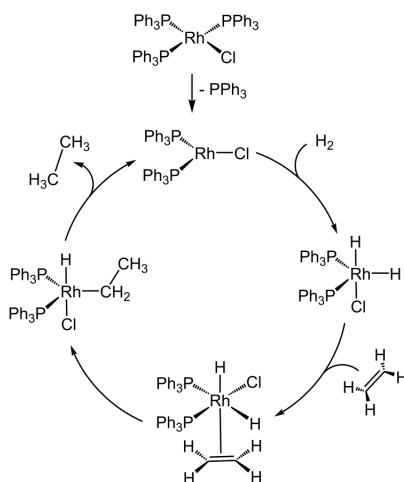
Figura 1: Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson para el enlace metal-olefina.

El aumento de la densidad electrónica en los orbitales  $\pi^*$  de la olefina resulta en la elongación del enlace C-C y el cambio de la hibridación de los carbonos de  $sp^2$  a  $sp^3$ , lo cual tiene como consecuencia el debilitamiento del enlace C-C y un incremento de la reactividad del etileno o, en general, de los carbonos del alqueno, frente a electrófilos y especialmente nucleófilos. De esta forma, mediante la interacción del etileno con el metal de transición, la olefina es activada.



Esquema 1: Adición oxidante de  $H_2$  sobre un complejo metálico ( $x$  = estado de oxidación inicial;  $L_n$  = ligandos unidos al metal).

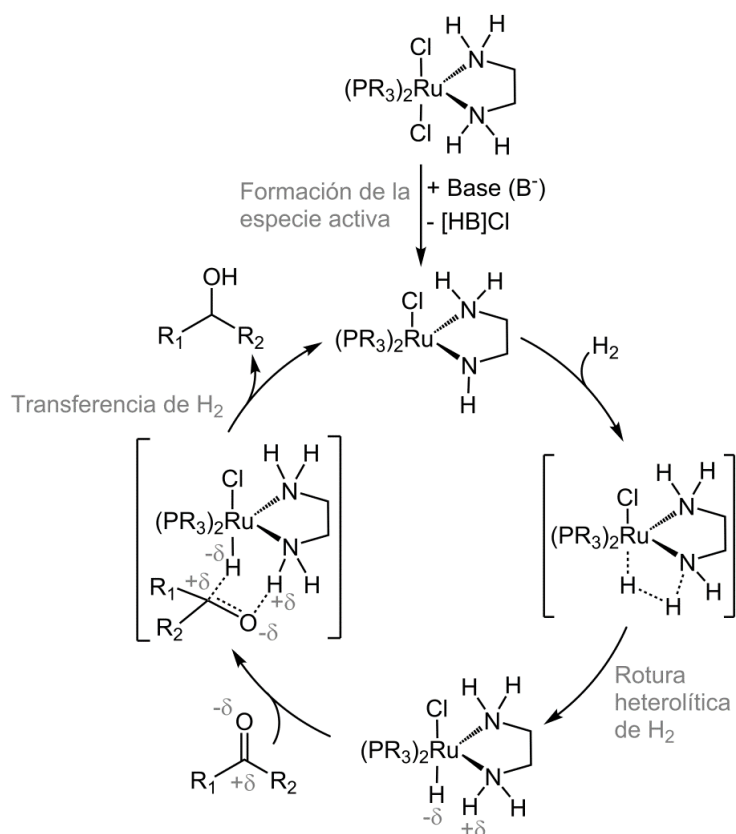
La molécula de hidrógeno interacciona con un centro metálico de modo análogo al etileno, solo que en este caso la donación electrónica a los orbitales  $d$  vacíos del metal se produce a través del orbital  $\sigma_{H-H}$  y la retrodonación desde los orbitales  $d$  del metal ocurre sobre los orbitales  $\sigma^*$  del  $H_2$ . Esto significa que si la retrodonación es lo suficientemente intensa se producirá la rotura homolítica del enlace  $H-H$ , es decir, la reacción de adición oxidante, que llevaría a la formación de dos ligandos hidruro sobre el metal, que aumentaría así su estado de oxidación en dos unidades (Esquema 1) [4].



Esquema 2: Ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación de etileno mediante el catalizador de Wilkinson.

Los dos casos de activación de ligandos mediante metales de transición descritos anteriormente son pasos clave en la hidrogenación catalítica de olefinas, una reacción de trascendental importancia para la industria química. Uno de los catalizadores homogéneos de hidrogenación más empleados e investigados es el catalizador de Wilkinson,  $[RhCl(PPh_3)_3]$  ( $PPh_3$  = trifenilfosfina), que opera mediante un ciclo catalítico que requiere inicialmente la disociación de un ligando trifenilfosfina para crear el complejo coordinativamente insaturado  $[RhCl(PPh_3)_2]$ , que actúa como especie activa. A continuación tiene lugar la adición oxidante de la molécula de hidrógeno, seguida de la coordinación del alqueno. Este, entonces, se inserta en el enlace  $M-H$ , seguido de la eliminación reductora del segundo hidruro y el alquilo, para así obtener la molécula hidrogenada (Esquema 2) [5].

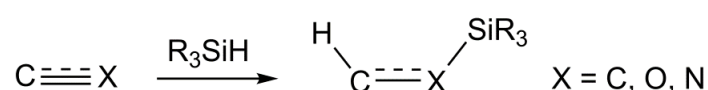
Lo expuesto anteriormente podría sugerir que la coordinación del sustrato al centro metálico es imprescindible para que la reacción catalítica tenga lugar; sin embargo, la investigación llevada a cabo por Noyori y colaboradores (Premio Nobel de Química 2001) ha demostrado que el sustrato no siempre necesita entrar en la esfera de coordinación del metal, si no que la reacción puede ocurrir mediante un mecanismo de esfera externa. El Esquema 3 representa el ciclo catalítico propuesto por Noyori para la hidrogenación de cetonas con hidrógeno molecular mediante el pre-catalizador  $[\text{RuCl}_2(\text{phosphina})_2(1,2\text{-etilendiamina})]$ , que en presencia de una base fuerte da lugar al amiduro de rutenio correspondiente que actúa como especie activa [6]. La activación de la molécula de hidrógeno se produce de acuerdo con un mecanismo bifuncional, es decir, la rotura del enlace H–H ocurre gracias a la colaboración entre el metal y el ligando amido (rotura heterolítica). A continuación, la cetona se aproxima al catalizador de tal manera que el oxígeno del grupo carbonilo interacciona con uno de los protones del ligando amina y el carbono con el ligando hidruro, formando así un estado de transición de seis miembros a partir del cual se produce la transferencia de los átomos de hidrógeno. Esto da lugar a la formación del alcohol correspondiente y a la recuperación de la especie activa (Esquema 3).



Esquema 3: Mecanismo de esfera externa propuesto por Noyori y colaboradores para la hidrogenación de cetonas.

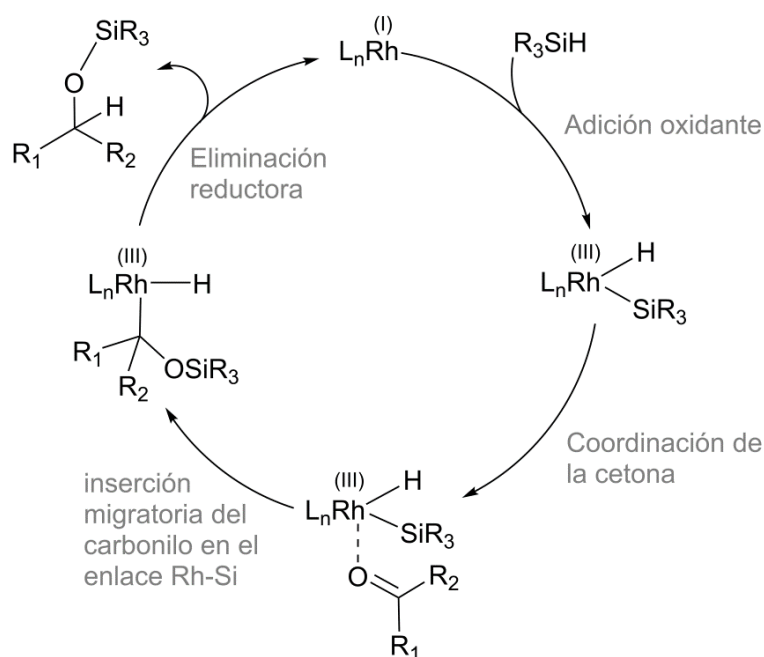
## 2. Hidrosililación catalítica

El método más eficiente desde el punto de vista de la economía atómica para la obtención de organosilanos consiste en la hidrosililación de enlaces múltiples, siendo alquinos, alquenos, carbonilos, iminas y nitrilos los sustratos más relevantes desde un punto de vista sintético (Esquema 4). Los catalizadores empleados más habitualmente en reacciones de hidrosililación están basados en metales de transición como el platino (catalizadores de Karstedt y Speiers), rodio (catalizador de Wilkinson) o rutenio (catalizador de Grubbs, 1ª generación) [7]. Sin embargo, actualmente está surgiendo un gran interés en el uso de catalizadores de hidrosililación basados en metales más abundantes y asequibles económicamente como el hierro, manganeso o cobalto [8].



Esquema 4: Hidrosililación de enlaces insaturados.

En el caso de la hidrosililación de cetonas y aldehídos el mecanismo generalmente aceptado es el propuesto por Ojima y colaboradores para catalizadores de rodio (I) (Esquema 5) [9].



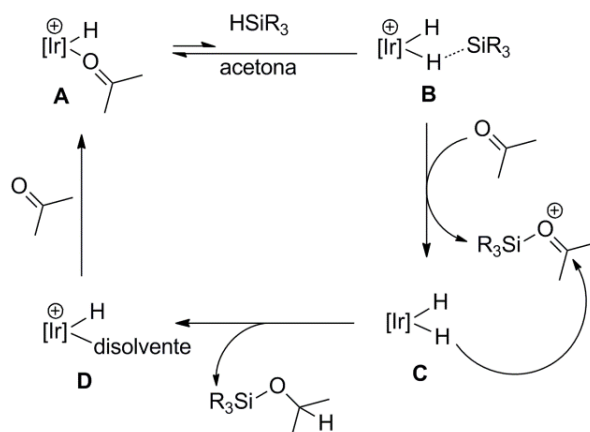
Esquema 5: Mecanismo propuesto por Ojima para la hidrosililación de cetonas.  $L_n$  indica el número de ligandos ( $n$  puede cambiar durante el ciclo catalítico).

El ciclo catalítico lo inicia la adición oxidante del silano, lo cual da lugar a la formación de un complejo de Rh(III) con un ligando hidruro y otro sililo. A continuación, la coordinación



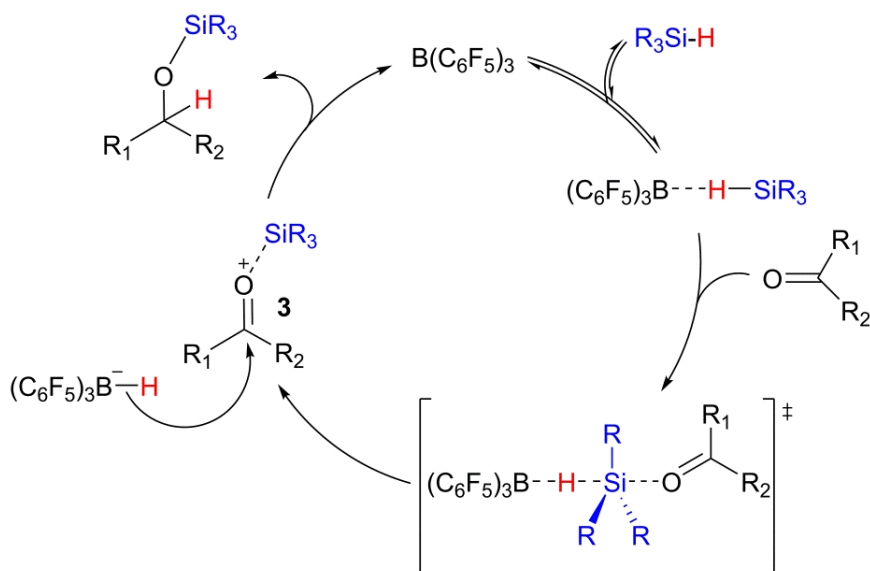
de la cetona o aldehído, seguido de la inserción migratoria del grupo carbonilo en el enlace Rh–H y la eliminación reductora, dan lugar al compuesto reducido (el sililéter) y a la recuperación de la especie activa de rodio (I).

Al igual que en el caso de la hidrogenación catalítica, recientemente han surgido mecanismos alternativos a las postulaciones clásicas. El mecanismo propuesto por Brookhart y colaboradores [10] sugiere que el enlace Si–H de la molécula de silano es activado mediante la acción conjunta del metal (iridio), que se comporta como un ácido de Lewis, y el sustrato (cetona), que finalmente ocasionan la rotura heterolítica del enlace. Esto da lugar a la formación de un ión oxocarbenio ( $[\text{R}_3\text{Si}-\text{OCMe}_2]^+$ ) y al complejo **C**, siendo la oxofilia del silicio clave para el éxito de esta reacción. El silil éter es finalmente obtenido mediante el ataque nucleófilo del ligando hidruro en **C** sobre el carbono carbonílico del ión oxocarbenio (Esquema 6).



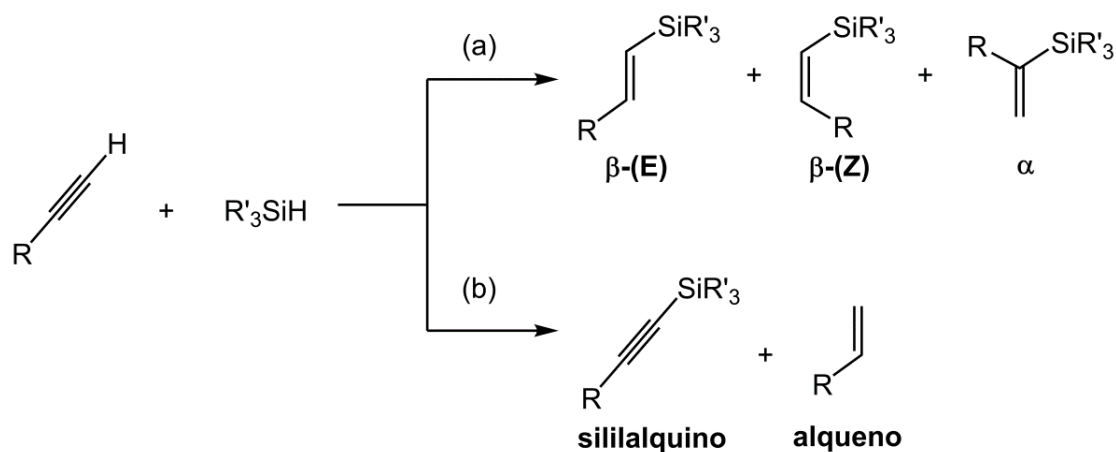
Esquema 6: Mecanismo propuesto por Brookhart para la hidrosililación de acetona.

Los resultados descritos anteriormente apuntan a que el comportamiento del centro metálico como ácido de Lewis es imprescindible para que la hidrosililación tenga lugar mediante un mecanismo iónico como el propuesto por Brookhart. Esto sugiere que otros ácidos de Lewis podrían catalizar esta reacción, lo cual puede abrir la puerta a la utilización de catalizadores que no contengan metales de transición. De hecho, el trabajo de Piers [11] y Oestreich [12] en la hidrosililación de cetonas mediante el empleo de catalizadores basados en boranos, principalmente  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{BF}_3$ , demuestra ciertamente que el uso de metales de transición no es imprescindible. En el mecanismo de esta reacción se propone la rotura heterolítica del enlace Si–H seguida del ataque nucleófilo del hidruro al ión oxocarbenio [11]. Además, los recientes estudios llevados a cabo por Oestreich y colaboradores confirman que la disociación del enlace Si–H transcurre mediante un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , transfiriéndose así el hidruro al borano y el grupo sililo a la cetona (Esquema 7).



Esquema 7: Mecanismo propuesto por Piers y colaboradores para la hidrosililación de cetonas catalizada por  $B(C_6F_5)_3$ .

El uso de este catalizador en reacciones con hidrosilanos ha sido ampliada por varios autores a una gran variedad de sustratos, entre los que cabe destacar iminas, amidas, ésteres, alquenos, alcoholes (reacción de desoxigenación) y éteres (rotura del enlace C–O) [13]. Los alquinos terminales son un tipo de sustrato particularmente interesante, ya que su hidrosililación no siempre es selectiva y suele dar lugar a la formación de varios productos: vinilsilanos  $\beta$ -(E),  $\beta$ -(Z) y  $\alpha$  (Esquema 8a).

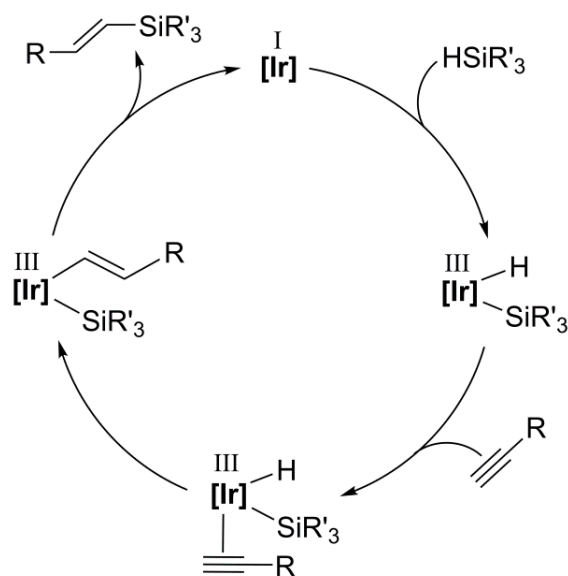


Esquema 8: Productos de hidrosililación (a) y sililación deshidrogenativa (b).

El isómero  $\beta$ -(E) es el más estable termodinámicamente y habitualmente el producto mayoritario, mientras que los vinilsilanos  $\alpha$ , resultantes de la adición Markovnikov, suelen obtenerse en muy bajos rendimientos y rara vez de forma selectiva [14]. Además, la reac-

ción de sililación deshidrogenativa del alquino puede ocurrir en paralelo, dando lugar a la formación de sililalquinos ( $R-C\equiv C-SiR_3$ ) y alquenos resultantes de la hidrogenación del alquino correspondiente ( $R-CH=CH_2$ ) (Esquema 8b) [15].

La formación de los tres productos de hidrosililación anteriormente mencionados se ha explicado mediante varias propuestas mecanísticas. El mecanismo Chalk-Harrod [16] se propuso para explicar la formación de vinilsilanos  $\beta$ -(E) (Esquema 9) y consiste en: (i) la adición oxidante del silano; (ii) coordinación del alquino seguida de (iii) inserción migratoria 1,2 del alquino en el enlace M-H y, finalmente, (iv) la eliminación reductora para obtener el vinilsilano  $\beta$ -(E).



Esquema 9: Mecanismo Chalk-Harrod para un catalizador de iridio genérico.

En el caso de que tuviese lugar la inserción 2,1 la reacción de hidrosililación daría lugar al vinilsilano  $\alpha$ ; sin embargo, ésta estaría desfavorecida electrónicamente y estéricamente (Figura 2).

Por lo tanto, mediante este mecanismo, únicamente se puede explicar la formación de los vinilsilanos  $\beta$ -(E) y  $\alpha$  (aunque esta última sea improbable), pero nunca la de los vinilsilanos  $\beta$ -(Z).

La necesidad de explicar la formación de vinilsilanos  $\beta$ -(Z) llevó, posteriormente, a la postulación de un nuevo ciclo catalítico: el mecanismo de Chalk-Harrod modificado (Esquema 10) [17]. Este nuevo mecanismo se diferencia del anterior en que la inserción del alquino se produce en el enlace M-Si en lugar del enlace M-H. El complejo resultante (**I**) sufre una isomerización como consecuencia de una repulsión de origen estérico entre el silano y el metal, para dar lugar así al complejo de alquenoalquino (**II**). Finalmente, la eliminación reductora del ligando hidruro y el alquenoalquino lleva a la formación del vinilsilano  $\beta$ -(Z).

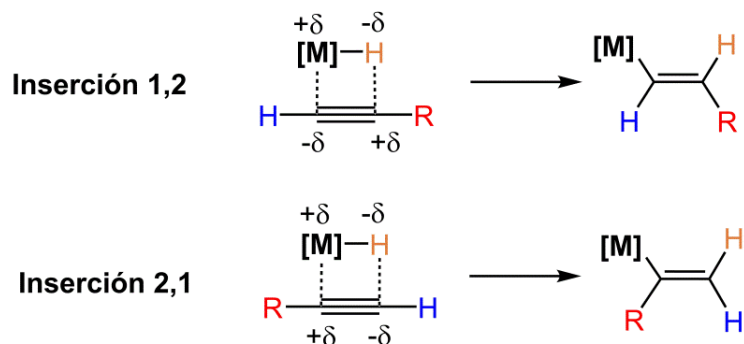
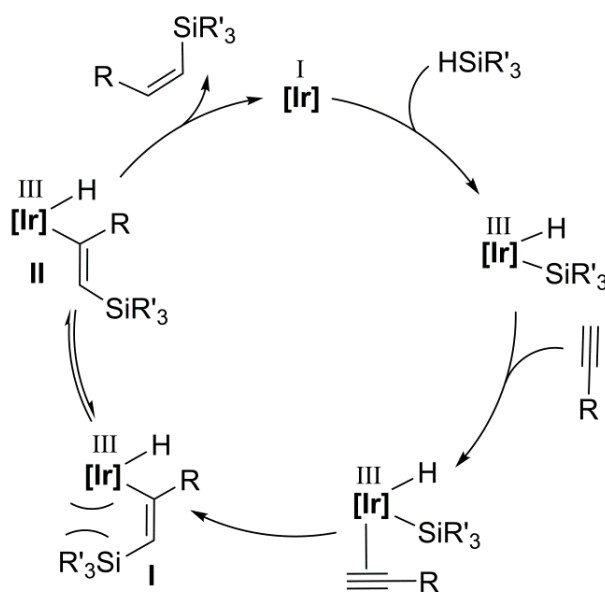


Figura 2: Inserción migratoria 1,2 y 2,1 del alquino en el enlace Ir–H.



Esquema 10: Mecanismo Chalk-Harrod modificado para un catalizador de iridio genérico.

El mecanismo de la isomerización **I**  $\leftrightarrow$  **II**, sin embargo, no ha sido aclarado totalmente en la bibliografía y actualmente existen dos propuestas para la estructura de los intermedios de reacción: el metalaciclopropano (**A**) postulado por Crabtree [18] y el carbeno zwitterionico (**B**) de Ojima (Figura 3) [19].

La formación de productos de sililación deshidrogenativa se ha explicado mediante el ciclo catalítico descrito en el Esquema 11, que consta de las siguientes etapas: (i) adición oxidante del alquino; (ii) la adición oxidante del silano; (iii) eliminación reductora del sililalquino en el complejo de Ir(V) resultante; (iv) entrada de una segunda molécula de alquino, que se coordina, se inserta en el enlace Ir–H, y tras la eliminación reductora da lugar al alqueno correspondiente (producto de hidrogenación) [15b].

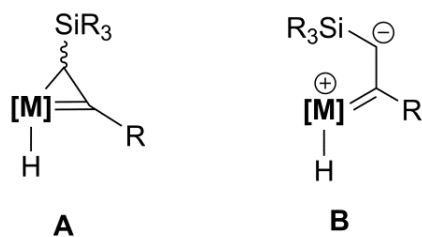
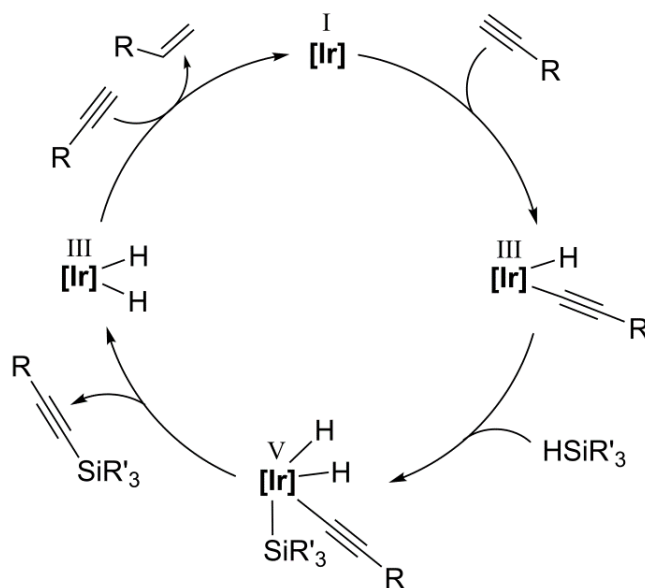


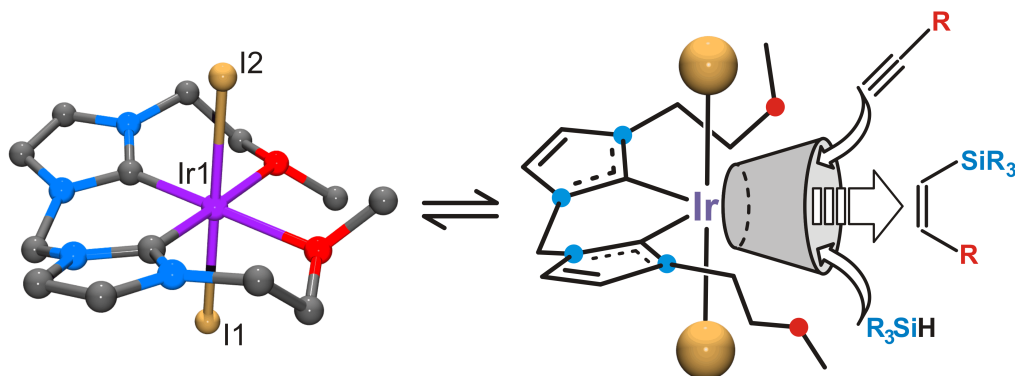
Figura 3: Intermedios de isomerización propuestos por Crabtree (A) y Ojima (B).



Esquema 11: Mecanismo de sililación deshidrogenativa para un catalizador de iridio genérico.

El trabajo realizado en nuestro grupo de investigación en la hidrosililación de alquinos terminales ha demostrado que los complejos del tipo  $[(M\kappa^4O,C,C',O'\text{bis-NHC})_2]BF_4$  ( $L = \text{bis}1\text{-N-(2-metoxietil)-2-ilideno-imidazol}(\mu\text{-metileno})$ ;  $M = \text{Rh o Ir}$ ) permiten la formación selectiva de vinilsilanos  $\beta$ -(Z) gracias al control estérico ejercido por los ligandos espectadores [20]. El pre-catalizador, representado en la parte izquierda del Esquema 12, fue diseñado con la intención de generar un complejo insaturado (parte derecha del Esquema 12) mediante la descoordinación reversible de los átomos de oxígeno (en rojo) situados en el ligando tetradentado que ocupa el plano ecuatorial. La labilidad de estos ligandos éter permite la interacción de los sustratos con el centro metálico a través de la cavidad generada por la descoordinación de los átomos de oxígeno, que está delimitada por los ligandos yodo en las posiciones apicales y los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) situados en *trans* a las vacantes coordinativas. Además, los NHCs son ligandos que ejercen un fuerte efecto *trans*, lo cual favorece la generación de vacantes coordinativas en las dos posiciones restantes en el plano ecuatorial, donde tiene lugar la catálisis. Finalmente, el centro

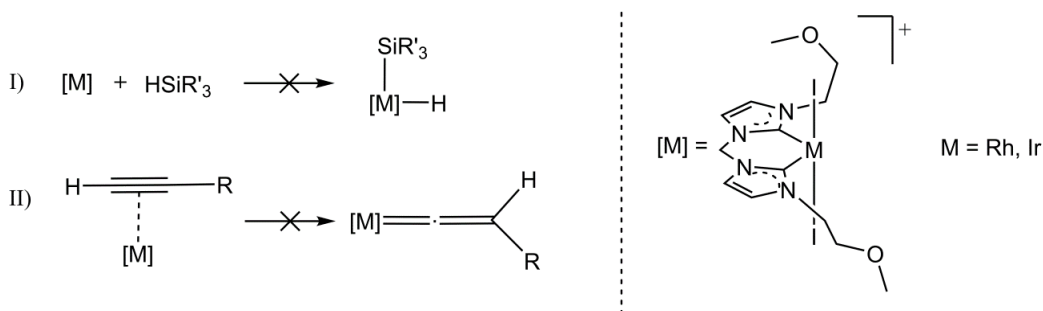
metálico se encuentra en estado de oxidación III, lo cual es poco común en catalizadores de hidrosililación basados en rodio o iridio, ya que para facilitar las reacciones de adición oxidante estos suelen encontrarse en estado de oxidación I.



Esquema 12: Estructura cristalina del pre-catalizador  $[M(\kappa_4O,C,C',O'\text{bis-NHC})I_2]BF_4$  ( $L = \text{bis}1\text{-N-(2-metoxietil)-2-ilideno-imidazol}(\mu\text{-metileno})$ ;  $M = \text{Ir}$ ) (izquierda) y representación de la especie activa generada mediante la descoordinación de los ligandos éter (derecha).

La posibilidad de que el ciclo catalítico transcurra mediante un mecanismo clásico se ha descartado, ya que la reacción del silano o del alquino con el catalizador de modo independiente no produce modificación alguna del complejo metálico, silano o alquino bajo las condiciones empleadas para los experimentos catalíticos (Esquema 13). Además, los cálculos teóricos realizados descartan la posibilidad de una adición oxidante del enlace Si-H al centro metálico para dar las correspondientes especies de Ir(V) o Rh(V), que no son estables debido al gran efecto *trans* de los NHC y al reducido espacio disponible para acomodar al grupo  $\text{SiR}_3$ .

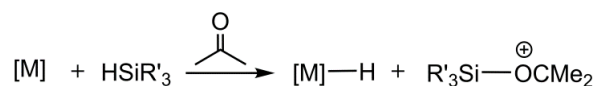
#### MECANISMOS CLASICOS



Esquema 13: Posibilidades clásicas.

Apoiados en el mecanismo de Brookhart para la hidrosililación de cetonas (Esquema 6) y el hecho de que el uso de acetona como disolvente en lugar de diclorometano o

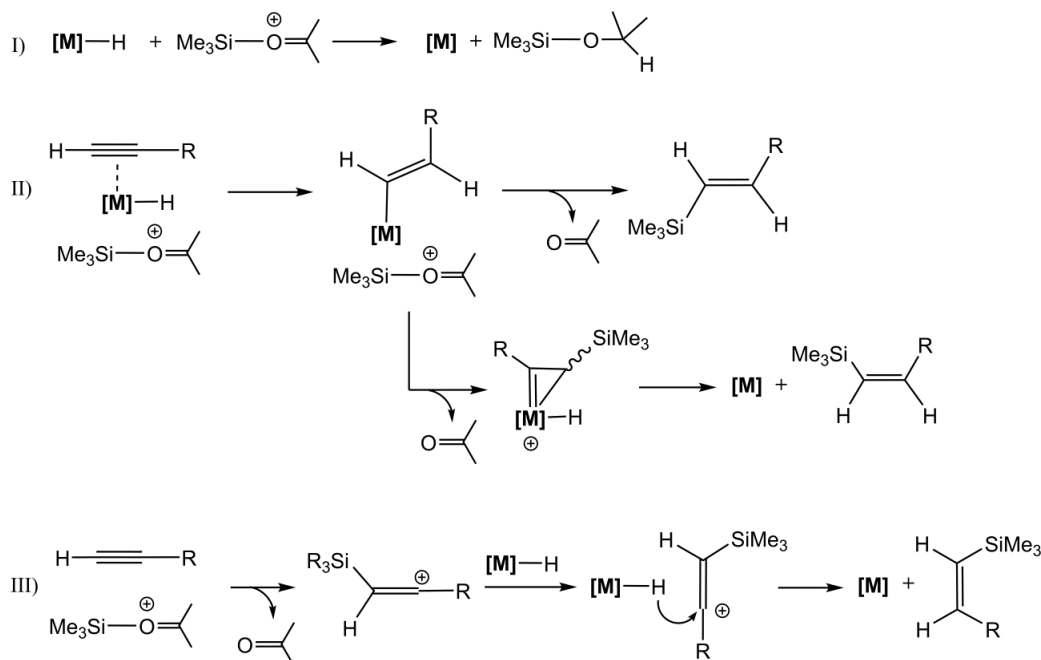
cloroformo mejora drásticamente la actividad del catalizador, se propuso un mecanismo de esfera externa para la hidrosilación de alquinos terminales basado en interacciones  $\text{Si} \cdots \text{O}$  entre el silano y el disolvente (acetona). El primer paso de este ciclo catalítico requiere la rotura heterolítica del silano gracias a la colaboración entre el metal (ácido de Lewis) y la acetona, que actuaría como base de Lewis, para dar lugar al ión oxocarbenio y al hidruro metálico (Esquema 14) [20b].



Esquema 14: Formación del ión oxocarbenio.

Una vez se ha producido la rotura del enlace  $\text{Si}-\text{H}$  se pueden proponer tres posibles caminos de reacción (Esquema 15). El primero implicaría el ataque nucleófilo del hidruro sobre el carbono carbonílico del ión oxocarbenio para dar lugar a la reducción de la acetona (de manera análoga al mecanismo de Brookhart) (mecanismo I; Esquema 15). Los cálculos teóricos realizados revelan que este camino tiene una barrera energética baja, pero lo mismo ocurre para la reacción inversa, lo cual sugiere que este proceso tiene lugar pero es reversible bajo las condiciones de reacción empleadas.

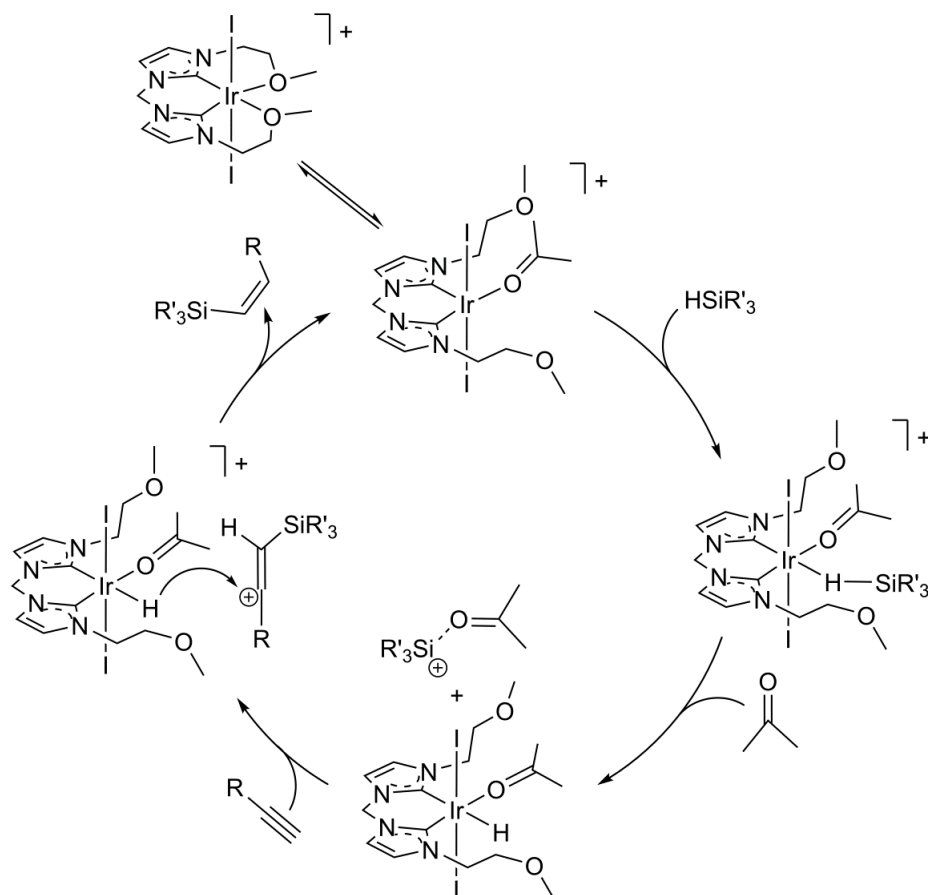
#### MECANISMOS NO CLÁSICOS



Esquema 15: Posibilidades no clásicas mediante la formación de un ión oxocarbenio.

Para que la reacción de hidrosilación tenga lugar el alquino tiene que reaccionar con el ión

oxocarbenio a través del complejo,  $[M]-H$ , (mecanismo II; Esquema 15) o directamente (mecanismo III; Esquema 15). El mecanismo II propone la coordinación del alquino y posterior inserción de este en el enlace  $M-H$  para dar lugar al producto  $\beta$ -(E). Para la formación del vinilsilano  $\beta$ -(Z) es necesario proponer la formación de un metalacido que permita la isomerización del vinilsilano, sin embargo, los cálculos DFT muestran barreras de activación demasiado altas para que esta ruta sea factible.



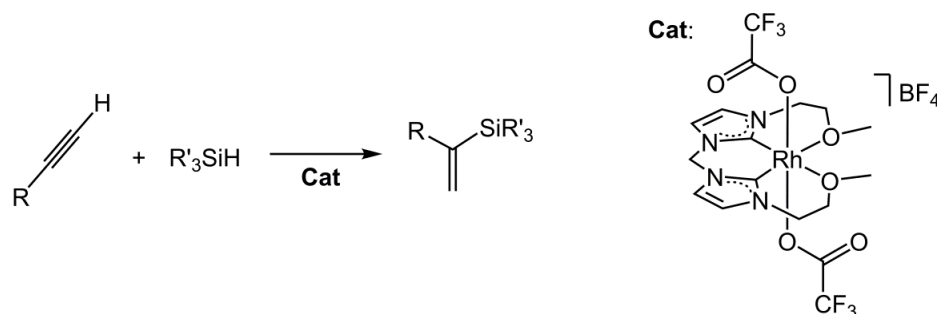
Esquema 16: Mecanismo de esfera externa propuesto para la hidrosililación de alquinos terminales.

Alternativamente, el mecanismo III propone que el ión oxocarbenio transfiera directamente el catión  $R_3Si^+$  al alquino sin necesidad de coordinación previa al centro metálico. Entonces, el ataque nucleófilo del hidruro sobre el carbocatión resultante da lugar al vinilsilano  $\beta$ -(Z). Los cálculos DFT realizados apoyan este mecanismo de esfera externa. Así, el ciclo catalítico propuesto consta de las siguientes etapas: (i) disociación de los dos éteres *trans* a los ligandos carbeno; (ii) coordinación de una molécula de acetona en una de las posiciones de coordinación vacantes del iridio; (iii) coordinación de una molécula de silano al centro metálico de manera *end-on* a través del átomo de hidrógeno; (iv) rotura heterolítica del enlace  $Si-H$  mediante la interacción del átomo de oxígeno de



una molécula de acetona (debido a la oxofilia del silicio) y abstracción de un hidruro por el centro metálico, formándose así el ión oxocarbenio  $[\text{R}_3\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)_2]^+$ , que actúa como un dador de cationes  $\text{R}_3\text{Si}^+$ ; (v) el catión  $\text{R}_3\text{Si}^+$  es transferido de la molécula de silano al carbono terminal del alquino (carbono más electronegativo) para formar el carbocatión  $[\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}]^+$ . Finalmente, (vi) el ataque nucleofílico del ligando hidruro al carbocatión  $[\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}]^+$  genera el vinilsilano  $\beta$ -(Z) selectivamente debido a las interacciones estéricas entre dicho carbocatión y los ligandos en la esfera de coordinación del iridio, lo cual hace más favorable que el grupo silano del carbocatión se oriente hacia el exterior en el estado de transición (Esquema 16).

Cabe destacar que la formación del vinilsilano  $\beta$ -(E) no se debe a procesos de isomerización Z/E al contrario que otros catalizadores de hidrosililación de alquinos terminales anteriormente descritos [21], lo cual parece estar de acuerdo con el mecanismo propuesto.



Esquema 17: Hidrosililación Markovnikov de alquinos terminales mediante el uso del complejo  $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{BF}_4$  como catalizador.

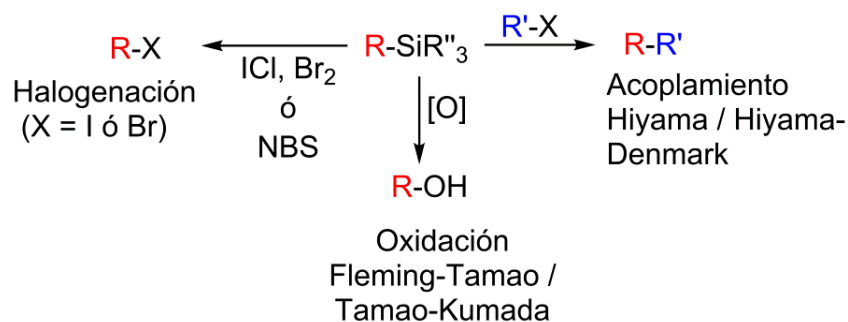
Con el objetivo de explorar cómo tiene lugar la activación de silanos en mecanismos de esfera externa y de qué manera esto puede influir en la selectividad de este proceso tan escasamente explorado, se estudió la inclusión de ligandos trifluoroacetato por sustitución de los ligandos yoduro con trifluoroacetato de plata en el complejo  $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})\text{I}_2]\text{BF}_4$ . El nuevo complejo,  $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{BF}_4$ , presenta en su estructura dos átomos de oxígeno no coordinados al metal (uno en cada ligando trifluoroacetato) que podrían asumir el papel de la acetona en la rotura heterolítica del silano, actuando así como un catalizador bifuncional mediante la cooperación entre el metal y el ligando. De hecho, cuando la reacción de hidrosililación de alquinos terminales se lleva a cabo en diclorometano en lugar de acetona, empleando  $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{BF}_4$  como catalizador, la reacción no solo tiene lugar si no que, además, se observa un cambio drástico en su selectividad. Así, en vez del isómero  $\beta$ -(Z) obtenido con el catalizador que presenta ligandos yoduro en las posiciones apicales,  $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})\text{I}_2]\text{BF}_4$ , en este caso la reacción da lugar a la formación selectiva del isómero  $\alpha$  (Esquema 17) [22]. Por el contrario, el complejo análogo de iridio no induce selectividad  $\alpha$ , si

no que promueve la formación de una mezcla de productos de hidrosililación y sililación deshidrogenativa. A este respecto, cabe destacar la escasez de ejemplos de hidrosililación catalítica que dan lugar selectivamente al vinilsilano  $\alpha$ , remarcando así la importancia de esta reacción desde un punto de vista sintético [14b,d].

Los cálculos teóricos realizados teniendo en cuenta una variedad de posibles mecanismos, tanto clásicos como de esfera externa, no han dado lugar en ningún caso a un mecanismo de reacción viable que explique la selectividad observada. Sin embargo, el mecanismo de esfera externa anteriormente descrito para la hidrosililación  $\beta$ -(Z) apunta a la rotura heterolítica del silano mediante un mecanismo bifuncional metal-ligando. En este caso, el ligando trifluoroacetato jugaría el papel de la acetona (base de Lewis) que atacaría al silicio, mientras que el rodio actuaría como un ácido de Lewis abstrayendo el ligando hidruro del complejo metálico.

### 3. Aplicaciones de compuestos de organosilano

Los organosilanos, y vinilsilanos en particular, se pueden utilizar como piezas con las que construir moléculas más complejas en síntesis orgánica, principalmente mediante reacciones de formación de enlaces C–C y C–O. Los procesos más importantes para la formación de enlaces C–C a partir de organosilanos son las reacciones de Hiyama [23] y Hiyama-Denmark [24]. Además, también merece la pena destacar la existencia de otras reacciones de acoplamiento cruzado que no requieren el uso de fluoruros [25]. Por otro lado, la rotura de enlaces Si–C para dar lugar a moléculas con nuevos enlaces C–O puede conseguirse mediante reacciones de oxidación como (i) la epoxidación del doble enlace en posición  $\alpha$  con respecto al átomo de silicio en vinyl silanos, la cual da lugar al compuesto carboxílico correspondiente [26] o (ii) la oxidación de Tamao-Fleming [27], donde el grupo sililo es reemplazado por un alcohol. En ambos casos el uso de organosilanos se traduce en importantes ventajas que pueden ser aplicadas en la síntesis de materiales o moléculas de interés para la industria cosmética y farmacéutica: (i) en el caso de la formación de enlaces C–C, los organosilanos representan una alternativa más sostenible que organostannanos y organoboranos debido a su naturaleza no-tóxica, bajo coste, y gran disponibilidad [28]; (ii) en el caso de la formación de enlaces C–O, compuestos del tipo 1,2-dicarbonil, 1,2-diol, y hidroxicarbonilo pueden ser obtenidos selectivamente a partir de alquinos en solamente dos pasos, lo cual evita largas rutas sintéticas, reduciendo así el gasto energético y la formación de residuos asociados a estos procesos [29]. Finalmente, cabe destacar que los organosilanos también pueden ser halogenados bajo condiciones de reacción más suaves que las habitualmente requeridas para organoboranos y sin la necesidad de añadir cantidades estequiométricas de reactivos de cobre [30] lo cual hace posible la síntesis de compuestos halogenados mediante una ruta sintética sencilla y selectiva (Esquema 18).



Esquema 18: Ejemplos de reactividad de compuestos de organosilano.

#### 4. Conclusiones

Los mecanismos iónicos y concertados en reacciones de hidrogenación catalítica con hidrógeno molecular están firmemente establecidos y aceptados por la comunidad científica. Sin embargo, en el caso de la reacción de hidrosililación, estos mecanismos han sido escasamente investigados y solo en los últimos años se han propuesto ciclos catalíticos estudiados en detalle, limitados en su gran mayoría a la hidrosililación de enlaces polares. No obstante, nuestro trabajo en la hidrosililación de alquinos terminales catalizada por complejos de Ir(III) y Rh(III) sugiere que esta reacción también puede ocurrir mediante mecanismos iónicos. Estos ciclos catalíticos, alternativos a los tradicionales, dan lugar a la formación de isómeros menos comunes. La selectividad de estos procesos se puede controlar mediante la naturaleza del metal de transición y, en última instancia, a través del control estérico ejercido por el sistema de ligandos. De esta manera se pueden obtener selectivamente vinilsilanos como el  $\beta$ -(Z) y especialmente el  $\alpha$ , que son difícilmente accesibles mediante el uso de catalizadores que operan a través mecanismos clásicos.

Además, el descubrimiento de los mecanismos iónicos en reacciones de hidrosililación ha abierto la puerta al empleo de catalizadores basados en ácidos de Lewis como el  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , lo cual disminuye drásticamente el coste de preparación del catalizador. Dada la importancia de los compuestos de organosilicio como materiales de partida para la síntesis de moléculas orgánicas, el desarrollo de catalizadores más baratos, eficientes y selectivos podría facilitar y extender el empleo de las reacciones de hidrosililación en síntesis orgánica, dando lugar así a procesos químicos más sostenibles desde el punto de vista ecológico y económico.

#### Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a los Catedráticos Luis Oro y Jesús Pérez-Torrente por haberme aceptado en su grupo de investigación y por su apoyo constante desde entonces. También agradezco a los doctores Ramón Macías y Vanesa Fernández sus comentarios

y sugerencias en la elaboración de este manuscrito. Asimismo quisiera agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos CONSOLIDER INGENIO CSD2009-0050 y CTQ2011-27593, y por el programa Juan de la Cierva.

## 5. Referencias

- [1] J. Clark, D. Macquarrie (Eds), *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Ed Blackwell Science, 2002.
- [2] G. Rothenberg, *Catalysis, concepts and green applications*, Ed Wiley-VCH, 2008.
- [3] M. Bochmann, *Organometallics 2: Complexes with Transition Metal–Carbon  $\pi$ -Bond (Oxford Chemistry Primers)*, Ed. Oxford Science Publications, 1994.
- [4] A.F. Hill, *Organotransition Metal Chemistry*, Ed. Royal Society of Chemistry, 2002.
- [5] (a) C. O'Connor, G. Yagupsky, D. Evans, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1968**, 420–421; (b) C. O'Connor, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2665.
- [6] (a) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931–7944; (b) T. Ikaruya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 393–406.
- [7] Para revisiones sobre hidrosililación ver: (a) B. Marciniak, C. Pietraszuk, I. Kownacki, M. Zaidlewicz, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations* (Eds.: A.R. Katritzky, J.K. Taylor), Elsevier, Oxford, 2005, p. 941; (b) P. Pawluć, W. Prukala, B. Marciniak, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 219–229; (c) D.S. W. Lim, E.A. Anderson, *Synthesis* **2012**, 983–1010.
- [8] (a) A.M. Tondreau, C.C. Hojilla A., K.J. Weller, S.A. Nye, K.M. Lewis, J.G. P. Delis, P.J. Chirik, *Science* **2012**, 335, 567–570; (b) P.J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, 327, 794–795.
- [9] (a) I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 449–461; (b) I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics* **1982**, 1, 1390–1399; (c) K. Riener, M.P. Hogerl, P. Gigler, F.E. Kuhn, *ACS Catal.* **2012**, 2, 613–621.
- [10] (a) M. Iglesias, F.J. Fernández-Álvarez, L.A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, 6, 2486–2489; (b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5997–6000; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6086–6089; (c) S. Park, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, 29, 6057–6064.
- [11] (a) D.J. Parks, W.E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440–9441; (b) D.J. Parks, J.M. Blackwell, W.E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090–3098; (c) J.M. Blackwell, E.R. Sonmor, T. Scoccitti, W.E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3921–3923.
- [12] (a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5997–6000; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6086–6089; (b) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5216–5218; (c) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17537–17546; (d) I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1965–1968.
- [13] Para una revisión actual ver: M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2202–2220.

- [14] (a) M.G. Voronkov, V.B. Pukhnarevich, I.I. Tsykhanskaya, N.I. Ushakova, Yu.L. Gaft, I.A. Zakharova, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 103–105; (b) B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726–12727; (c) Y. Kawanami, Y. Sonoda, T. Mori, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2825–2827; (d) B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644–17655; (e) C. Menozzi, P.I. Dalko, J. Cossy, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10717–10719; (f) A.K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1–59; (g) J.J. Hu, F. Li, T.S.A. Hor, *Organometallics* **2009**, *28*, 1212–1220; (h) W. Wu, X.Y. Zhang, S.X. Kang, Y.M. Gao, *Chin. Chem. Lett.* **2010**, *21*, 312–316.
- [15] (a) R.N. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 804–807; (b) M.A. Esteruelas, M. Oliván, L.A. Oro, J.I. Tolosa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 143–149.
- [16] A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [17] J.F. Harrod, A.J. Chalk, in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2 (Eds.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, 1977, 673.
- [18] R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984–7989.
- [19] I. Ojima, N. Clos, R.J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127–3133.
- [20] (a) M. Iglesias, M. Pérez-Nicolás, P.J. Sanz Miguel, V. Polo, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9480–9482; (b) M. Iglesias, P.J. Sanz Miguel, V. Polo, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Chem Eur. J.* **2013**, *19*, 17559–17566.
- [21] (a) Crabtree, R.H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187; (b) M.V. Jiménez, J.J. Pérez-Torrente, M.I. Bartolomé, V. Gierz, F.J. Lahoz, L.A. Oro *Organometallics* **2008**, *27*, 224–234.
- [22] M. Iglesias, M. Aliaga-Lavrijsen, P.J. Sanz Miguel, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 350–354.
- [23] (a) Y. Zhang, J.S. Panek, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3141–3143; (b) S.E. Denmark, S.M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2102–2103; (c) *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12432–12440.
- [24] (a) S.E. Denmark, C.S. Regens, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2774–2776; (b) S.E. Denmark, S.A. Tymonko, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8004–8005; (c) S.E. Denmark, C.S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486–1499.
- [25] (a) E. Alacid, C. Najera, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2315–2322; (b) H.F. Sore, C.M. Boehner, S.J.F. MacDonald, D. Norton, D.J. Fox, D.R. Spring, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1068–1071.
- [26] (a) K. Suzuki, K. Inomata, Y. Endo, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 409–411; (b) G.B. Dudley, D.A. Engel, I. Ghiviriga, H. Lam, K.W.C. Poon, J.A. Singletary, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2839–2842.
- [27] (a) B.M. Trost, Z.T. Ball, T. Joge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3415–3418; (b) S.A. Burrova, F.E. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2495–2400; (c) B.M. Trost, Z.T. Ball, K.M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028–10038.
- [28] (a) *Palladium in heterocyclic chemistry: a guide for the synthetic chemist*; J.J. Li, G.W. Gribble; Tetrahedron Organic Chemistry Series; Volume 26; Chapter 1; (b) I. Ojima, Z. Li, J. Zhu,

in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, 1998, p 1687; (c) Na, Y.; Chang, S. *Organic Letters*, **2000**, 1887–1889.

[29] B.M. Trost, Z.T. Ball, K.M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028–10038.

[30] (a) C. Cheng, J.F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975, (b) C. Cheng, J.F. Hartwig, *Science* **2014**, *343*, 853–857; (c) B.M. Partridge, J.F. Hartwig, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 140–143; (d) H. Ihara, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7502–7503.



**Actividades de la Real Academia de Ciencias Exactas,  
Físicas, Químicas y Naturales  
durante el año 2015**

**Sesiones celebradas**

La Real Academia de Ciencias de Zaragoza en 2015 ha celebrado nueve sesiones: 11 y 19 de febrero, 18 de marzo, 3 de junio, 1 de julio, 15 de octubre, 12 de noviembre, 10 y 15 de diciembre, siendo tres extraordinarias y seis ordinarias. En ellas ingresó un nuevo académico de número, se aceptaron las bajas voluntarias de dos, se eligieron cuatro nuevos académicos y se nombraron siete nuevos académicos correspondientes.

En sesión extraordinaria de 11 de febrero se procedió a la lectura de trabajos y entrega de los Premios de Investigación de la Academia 2014 en las secciones de Exactas y Físicas, que habían quedado aplazados. En la de 12 de noviembre, se procedió de igual modo con los Premios de Investigación de la Academia 2015 en las secciones de Químicas y Naturales. En la de 10 de diciembre la académica electa Doña María Victoria Arruga, presentó su discurso de ingreso siendo respondido por D. Juan Pablo Martínez.

En sesión ordinaria de 3 de junio, el Presidente D. Joaquín Boya considerando su renovación, que debía hacerse en mayo 2016, y las múltiples actividades previstas con motivo de la celebración del Centenario sometió a la Academia la conveniencia de anticipar las elecciones a las que no tenía intención de presentarse. Tras escuchar las opiniones, ofreció su dimisión y abrió un proceso electoral que culminó en sesión de 1 de julio con la elección de un nuevo Presidente y Junta Directiva formada por:

*Presidente:* D. Antonio Elipe Sánchez

*Vicepresidente:* D. Miguel Pocoví Mieras

*Académico Editor:* D. Enrique Artal Bartolo

*Académico Web:* D. Pablo Alonso Gascón

*Académico Tesorero:* D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz

*Académico Secretario:* D. Rafael Navarro Linares

*Presidente Sección Exactas:* D. Mariano Gasca González

*Presidente Sección Físicas:* D. Pablo Alonso Gascón

*Presidente Sección Químicas:* D. Luis Oro Giral

*Presidente Sección Naturales:* D. Juan Pablo Martínez Rica

La Real Academia de Ciencias de Zaragoza participó el 29 de octubre en la Sesión Solemne de Apertura Conjunta de curso que de forma rotatoria y por quinto año consecutivo organizan las Academias de Aragón. Este curso correspondió a la Academia de Farmacia “Reino de Aragón” y se desarrolló en el edificio Paraninfo. La lección inaugural “*Los antioxidantes en la vida, en la Farmacia y en la Tecnología de Alimentos*” fue impartida



por su académico D. Pedro Roncalés Rabinal y la contestación, por delegación de su Presidente D. Manuel López Pérez, Rector Magnífico de la Universidad de Zaragoza que presidía la sesión, corrió a cargo de su Vicepresidente D. Santiago Andrés Magallón. En esta contestación se anunció la celebración en 2016 del Centenario de la Real Academia de Ciencias y se expresaron sus mejores deseos de éxito.

La organización de actos para la celebración del Centenario de la Academia el próximo año ha ocupado numerosas sesiones. En la de 19 de Febrero se creó un comité encargado de elaborar propuestas formado por dos académicos por sección: Sres. Elipe y Silva (Exactas), Navarro y Orera (Físicas), Cacho y Oro (Químicas), y Liñán y Martínez Rica (Naturales). En sesión de 18 de marzo, actuando como portavoz, el Sr. Navarro presentó las propuestas que se matizaron en sesiones sucesivas contemplando:

- i) Constituir un Comité de Honor del Centenario con presencia de autoridades autonómicas, rectores de las universidades aragonesas y presidentes del Instituto de España y de las Academias nacionales correspondientes y presidido por Su Majestad el Rey.
- ii) Programar un acto (sesión extraordinaria solemne) conmemorativo del Centenario alrededor del mes de mayo con asistencia de autoridades en el que se impartiría una conferencia y se entregaría la primera medalla de Honor de la Real Academia.
- iii) Suspender durante 2016 la concesión bianual de Premios de Investigación y en su lugar crear 4 Premios de Investigación Centenario, uno por sección que solo se otorgarían en esta ocasión. Reanudar en 2017 la secuencia bianual de Premios de Investigación habitual con los de las secciones de Exactas y de Físicas.
- iv) Extender las actividades del Centenario a todo el año 2016 con un ciclo de 4 conferencias, una por sección, dirigidas a un público amplio e impartidas por personas de reconocido y elevado nivel científico, a celebrar en un salón céntrico con adecuada capacidad.
- v) Acuñar una Medalla conmemorativa del Centenario que se entregará a los miembros del Comité de Honor, académicos, benefactores, conferenciantes ...
- vi) Organizar dos o más sesiones de presentación de los trabajos de los premios Centenario y publicar en la Revista de la Academia estos trabajos.
- vii) Realizar dos publicaciones conmemorativas. Una con 5 artículos: uno para glosar la historia de la Academia en sus 100 años y otros cuatro para analizar en las áreas de especialidad de cada Sección los desarrollos realizados en Zaragoza y en Aragón. La segunda publicación recogería los trabajos de los cuatro Premios de Investigación Centenario.
- viii) Buscar financiación externa específica para su desarrollo, evitando el uso de los escasos fondos propios.

En sesión de 3 de Junio, se crearon y regularon tanto la concesión de los Premios de

Investigación Centenario como de la Medalla de Honor de la Academia. En sesión de 15 de octubre se aprobó por unanimidad la concesión de la primera Medalla de Honor de la Real Academia a la Facultad de Ciencias, se fijaron los conferenciantes y se propusieron y aprobaron los premiados.

No se ha recibido subvención alguna durante este año y los gastos habidos se han hecho a cargo de las reducidas reservas de la Academia. El Ministerio de Educación y Ciencia, como en los dos últimos años, no ha convocado programas de apoyo a las Reales Academias asociadas al Instituto de España, que ha sido prácticamente la única fuente regular de financiación.

### **Altas y bajas de Académicos Numerarios**

En sesión de 3 de Junio se aceptaron las solicitudes de baja por motivos personales de los académicos D. José Garay de Pablo de la Sección de Exactas, y D. Eladio Liñán Guijarro de Naturales, y fueron elegidos dos nuevos: Por Físicas D. Juan Bartolomé Sanjoaquín, investigador del ICMA, Instituto mixto CSIC –Universidad de Zaragoza, que, en su caso, recibiría la medalla 3 y por Naturales a Doña María Victoria Arruga Laviña, catedrática de la Facultad de Veterinaria que recibiría la medalla 34.

En sesiones de 15 de octubre y de 15 de diciembre, respectivamente, fueron elegidos los profesores e investigadores de la Facultad de Ciencias D. Eustoquio Molina Martínez por la Sección de Naturales, que, en su caso, recibiría la medalla 12 y D. José Esteban Galé Gimeno por Exactas que, en su caso, recibiría la medalla 10.

En sesión de 10 de diciembre la académica electa María Victoria Arruga Laviña, presentó el discurso de ingreso: “*Epigenética. ¿Somos únicamente la expresión de nuestro genotipo, o hay interacciones entre los genes y factores externos que modifican nuestro fenotipo?*”, recibiendo la medalla 34.

Con estos nombramientos, la Academia vuelve a tener ocupados los cuarenta puestos de académicos. De los cinco electos dos lo fueron en 2014 y ya han superado el año previsto entre la elección y la presentación de sus discursos de ingreso.

### **Altas y bajas de Académicos Correspondientes**

En sesión de 3 de junio D. José Garay de Pablo y D. Eladio Liñán Guijarro causaron baja como numerarios de las secciones de Exactas y Naturales, respectivamente, y fueron nombrados académicos correspondientes. Igualmente, lo fueron por Exactas, D. Juan Luis Vázquez Suárez, profesor del Departamento de Matemáticas de la Universidad Autónoma de Madrid y por Físicas, D. Juan Ignacio Cirac Sasturain, investigador del Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching (Alemania).

En sesión de 15 de octubre fueron nombrados académicos correspondientes: Por Naturales, D. Francisco García Novo, Académico Numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid. Por Químicas D. Avelino Corma Canos, investigador del Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia, y D. Fernando Cossío Mora, catedrático de la Facultad de Química de San Sebastián.

Actualmente la Academia tiene nombrados 47 académicos correspondientes, 13 de los cuales pertenecen a otras naciones. A pesar del esfuerzo realizado con 7 nuevos nombramientos en el año, su número es bajo frente a los 80 que permite el Reglamento.

## Publicaciones de la Academia

La Academia ha publicado el volumen 69 de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza.

Se ha hecho un esfuerzo notable en la actualización de la web de la Academia, se ha hecho una migración a la nueva dirección <http://www.raczar.es/webracz/> y se ha incluido un apartado destacado dedicado a las actividades Centenario.

## Organización de Conferencias y Eventos en 2015

La Academia apoyó con una contribución económica la organización con la Facultad de Ciencias del IX Premio de divulgación científica José María Savirón estando representada en su Jurado y organizó la conferencia “*Las Matemáticas en la Exploración Funcional Renal*” impartida por el Dr. Miguel Andériz López el 25 de febrero en la Sala de Grados de la Facultad de Ciencias.

- El académico Enrique Artal ha sido responsable de la organización del Congreso internacional “*Geometry, Topology and Combinatorics of Hyperplane Arrangements and Rrelated Problems*” que tuvo lugar en septiembre en la Universidad de Zaragoza.
- El académico José F. Cariñena ha sido: miembro del Comité Científico del Congreso internacional “*Geometry of jets and fields*” celebrado en mayo en Bedlewo (Polonia).
- El académico Alberto Elduque ha participado en la organización de las siguientes actividades:
  - la escuela “*CIMPA: Géométrie différentielle et algèbres non associatives*”, realizada en la Université Cadi Ayyad, Marrakech (Marruecos) en abril;
  - la escuela y *African Mathematical School* “*Algebraic Structures, Cryptography, Number Theory and Applications*”, desarrollada en la Universidade de Cabo Verde, Santiago (Cabo Verde) en abril;
  - el simposio “*First Joint Meeting AMS-EMS-SPM*”, Porto (Portugal) celebrado en junio.

- El académico Antonio Elipe ha formado parte del Comité organizador del “*III Congreso Nacional de i+d en Defensa y Seguridad*” Marín (Pontevedra), realizado en noviembre.

### Impartición de Conferencias en 2015

- El académico Enrique Artal ha sido conferenciante invitado en los Congresos:
  - “*Estudiantes de Matemáticas COEM*” organizado en febrero por la Universidad de La Laguna;
  - “*Computational Geometric Topology in Arrangement Theory*” ICERM, celebrado en julio en Providence (RI, USA).
- El académico José F. Cariñena ha sido conferenciante invitado en los Congresos:
  - “*Geometry of jets and fields*”, Bedlewo (Polonia) mayo;
  - “*III Meeting on Lie systems, generalisations, and applications*”, Warsaw (Polonia) septiembre.
- El académico Alberto Elduque ha sido conferenciante invitado en los congresos:
  - “*Algebras and Algebraic Groups*”, University of Uppsala (Suecia) mayo;
  - “*Advances in Group Theory and Applications: AGTA2015*”, Porto Cesareo (Italia) junio;
  - “*Lie and Jordan Algebras, their Representations and Applications VI*” Bento Goncalves (Brasil) diciembre.

Así mismo, ha impartido:

- curso en la “*CIMPA School Géometrie différentielle et algèbres non associatives*”, Université Cadi Ayyad, abril;
- curso en la AMS (African Mathematical School) Universidade de Cabo Verde, abril;
- conferencia en la Universidad Internacional Menéndez Pelayo de Santander en julio;
- conferencia en la Universidad de La Rioja en septiembre;
- conferencia en la Universidad de Wisconsin (USA) en noviembre.
- La académica María Teresa Lozano Imízcoz ha sido conferenciante invitada en:
  - la “*Jornada matemática en homenaje a José María Montesinos*” (Madrid), septiembre;
  - la Sección de Ciencias Exactas de la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de Madrid, de la que es académica correspondiente, en noviembre.
- El académico Luis Oro ha sido conferenciante invitado en los congresos:
  - “*5th Asian Conference on Coordination Chemistry*” (Hong Kong) en julio, “*Golden Jubilee Chemistry Conference*” (Singapur) en agosto;

- “5th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry” (Brasil) en octubre;
- “Saudi-Japan Symposium” Dhaharan (Arabia Saudí) en diciembre.
- El académico José S. Urieta, que ha sido profesor invitado por la Universidad Jaume I de Castellón, impartió un curso de “Fotokuímica y Electroquímica Ambiental” en mayo.

### **Premios Investigación 2015**

Los Premios de Investigación 2015 en las secciones de Químicas y Naturales se concedieron en la sesión de 18 de marzo, se presentaron en la sesión extraordinaria de 12 de noviembre y está prevista su publicación en la Revista de la Academia. En Químicas se premió a D. Manuel Iglesias Alonso, investigador del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea de la Universidad de Zaragoza, que presentó su trabajo: “*Mecanismos de Esfera Externa en Reacciones de Hidrosililación Catalítica*”. En Naturales a Doña Blanca Bauluz Lázaro, profesora titular del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza, que presentó su trabajo; “*Halloysite and Kaolinite: Two Clay minerals with geological and technological importance*”.

### **Premios De Investigación Centenario**

En sesiones de 3 de junio y 15 de octubre se aprobaron los Premios de Investigación Centenario que se concedieron a:

- D. Francisco Javier Sayas González, ex alumno y ex profesor titular de la Universidad de Zaragoza, actualmente profesor de la Universidad de Delaware, USA por la sección de Exactas;
- D. Luis Martín Moreno, investigador del CSIC en el ICMA, Instituto mixto CSIC – Universidad de Zaragoza, por Físicas;
- D. Fernando Cossío Mora, ex alumno de la Universidad Zaragoza y catedrático de la Facultad de Química de San Sebastián, Universidad del País Vasco, por Químicas;
- D. Rodolfo Gozalo Gutiérrez, profesor de Paleontología en la Universidad de Valencia, aragonés que ha trabajado en Universidad Zaragoza y desarrolla su investigación en Aragón, por Naturales.

### **Honores, Distinciones y Nombramientos de los Académicos**

El académico Alberto Elduque como co-responsable de la Asociación “*Taller de Talento Matemático*”, recibió el Premio José María Savirón de Divulgación Científica 2015 en la modalidad “*Ámbito Aragonés*”.

El académico Antonio Elipe ingresó en la Orden del Mérito de la Guardia Civil en su categoría de Cruz de Plata.

El académico Luis A. Oro, ha sido nombrado Doctor Honoris Causa por la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona) y Honorary Fellow Chemical Publication Society Europe. En noviembre fue homenajeado con motivo de su 70 cumpleaños, su nombramiento como Profesor Emérito y en reconocimiento de su labor docente, investigadora y de gestión de la investigación. Al homenaje, organizado por el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, se sumó una numerosa representación de académicos.

El académico Juan A. Marín fue elegido Presidente de la Asociación Interprofesional para el Desarrollo Agrario (AIDA).

El académico Rafael Nuñez-Lagos ha sido corroborado como Secretario del Comité de Seguimiento de las Jornadas sobre Calidad en el Control de la radiactividad Ambiental.

El académico correspondiente Carlos López Otín, en diciembre fue investido Doctor Honoris Causa por la Universidad de Zaragoza en un acto solemne en el que actuaron como padrinos los académicos Sres. Carlos Gómez-Moreno Calera y Miguel Pocoví Mieras. En el solemne acto asistió una nutrida representación de la Academia que había avalado este nombramiento.

El académico correspondiente Francisco Marcellán Español el 6 de noviembre ha sido elegido presidente de la Real Sociedad Matemática Española.

# Actos Organizados con Motivo del Centenario

## *Comité de Honor del Centenario de la Academia*

Presidencia del Comité de Honor: *Su Majestad el Rey*

Comité de Honor: **Presidente del Gobierno de Aragón**

*Excmo. Sr. Francisco Javier Lambán Montañés*

**Ministro de Educación, Cultura y Deporte**

*Excmo. Sr. D. Íñigo Méndez de Vigo*

**Consejera Innovación, Investigación y Universidad de Aragón**

*Excmo. Sra. Pilar Alegría Contiente*

**Rector Universidad de Zaragoza**

*Manuel López Pérez*

**Rector Universidad San Jorge**

*Excmo. Sr. Carlos Pérez Caseiras*

**Presidente de la Junta Rectora Instituto de España**

*Excmo. Sr. Juan Velarde Fuertes*

**Presidente Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**

*Excmo. Sr. José Elguero Bertolini*

**Presidente de la Real Sociedad Matemática Española**

*Excmo. Sr. Francisco Marcellán Español*

**Presidente de la Real Sociedad Española de Química**

*Excmo. Sr. Jesús Jiménez Barbero*

**Presidente de la Real Sociedad Española de Física**

*Excmo. Sr. José Adolfo de Azcárraga Feliu*

## *Sesiones Programadas*

### **Sesión Solemne de la Real Academia de celebración de su Centenario**

*Fecha prevista : abril-mayo 2016 y tiempo estimado de desarrollo: 2 horas*

*Lugar de celebración: Edificio Paraninfo de la Universidad de Zaragoza*

*Contenido del Acto:*

- Desfile de los académicos con asistentes en pie y finalmente conferenciante y presidencia.
- Conferencia impartida por el Dr. Carlos López Otín, catedrático de Bioquímica y Biología Molecular en la Facultad de Medicina, Universidad de Oviedo.
- Entrega de la primera Medalla de Honor de la Academia a la Facultad de Ciencias que ha acogido a la Academia desde su nacimiento y a la que han estado ligados muchos de sus miembros.
- Discursos autoridades según protocolo (el Presidente de la Academia glosará la trayectoria centenaria de la Academia).

### **Cuatro sesiones extraordinarias, una por sección, para celebrar el Centenario**

*Fechas prevista: Febrero a Junio a Intervalos mensuales*

*Lugar de celebración: Salón Aragón, Obra social de Ibercaja, c/ San Ignacio de Loyola 16*

### **Sesión organizada por la Sección de Exactas**

*Conferenciante:* Dr. Juan Luis Vázquez Suárez

*Afiliación:* Profesor de la Universidad Autónoma de Madrid, académico de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid y premio Nacional Rey Pastor.

*Título conferencia:* El poder de las matemáticas en la ciencia moderna. El Laplaciano y sus sorprendentes aplicaciones.

### **Sesión organizada por la Sección de Físicas**

*Conferenciante:* Dr. Ignacio Cirac Sasturain

*Afiliación:* Investigador Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching (Alemania). Medalla de Honor Niels-Bohr 2013, Premio Príncipe de Asturias 2006, Premio Nacional de Investigación 2007, Medalla Franklin 2010 y Premio Wolf en Física 2013.

*Título conferencia:* Simulación Cuántica de problemas complejos.

### **Sesión organizada por la Sección de Químicas**

*Conferenciante:* Dr. Avelino Corma Canós

*Afiliación:* Investigador del Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia, Premio Rey Jaime I a las nuevas tecnologías 2000. Medalla de Oro de la Real Sociedad Española de Química (2005) y Premio Príncipe de Asturias 2014.

*Título conferencia:* Metal nanoparticles for catalysis.

### **Sesión organizada por la Sección de Naturales**

*Conferenciante:* Dr. Francisco García Novo

*Afiliación:* Profesor de la Universidad de Sevilla, Académico de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, Premio Rey Jaime I de Medio ambiente 1995 y Cruz de la Orden de Alfonso X el Sabio.

*Título conferencia:* Ecología Humana y Cambio Global

### **Publicaciones específicas asociadas al Centenario de la Academia**

#### **1- Número especial de la Revista de la Academia dedicado al Centenario**

- *Historia de los 100 años de la Academia* (Responsables, Sres. Mariano Gasca y José Urieta)
- *Desarrollo de las Ciencias Exactas en Zaragoza y Aragón en los 100 últimos años* (Responsable Sra. María Teresa Lozano)
- *Desarrollo de las Ciencias Físicas en Zaragoza y Aragón en los 100 últimos años* (Responsable Sr. Rafael Núñez-Lagos)
- *Desarrollo de las Ciencias Químicas en Zaragoza y Aragón en los 100 últimos años* (Responsable Sr. Juan Cacho)
- *Desarrollo de las Ciencias Naturales en Zaragoza y en Aragón en los 100 últimos años* (Responsable Sr. Juan Pablo Martínez Rica)

#### **2- Número especial de la Revista de la Academia conteniendo los artículos de los 4 Premios Investigación Centenario.**



# Composición de la Academia a 1 de Enero de 2016

## Junta de Gobierno

<i>Presidente:</i>	D. Antonio Elipe Sánchez
<i>Vicepresidente:</i>	D. Miguel Pocoví Mieras
<i>Académico Editor:</i>	D. Enrique Artal Bartolo
<i>Académico Web:</i>	D. Pablo Alonso Gascón
<i>Académico Tesorero:</i>	D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz
<i>Académico Secretario:</i>	D. Rafael Navarro Linares

## Académicos Numerarios

*Distribución por secciones, número de medalla y fechas de lectura del discurso*

### Sección de Exactas

<i>Presidente:</i>	D. Mariano Gasca González	(medalla 1)	1 diciembre 1988
<i>Académicos:</i>	Doña María Teresa Lozano Imízcoz	(medalla 22)	22 enero 1998
	D. Manuel Calvo Pinilla	(medalla 25)	10 marzo 1998
	D. Eladio Domínguez Murillo	(medalla 27)	25 marzo 1999
	D. Antonio Elipe Sánchez	(medalla 16)	30 marzo 2000
	D. Jesús Bastero Eleizalde	(medalla 17)	9 noviembre 2000
	D. Alberto Elduque Palomo	(medalla 29)	23 febrero 2006
	D. Enrique Artal Bartolo	(medalla 4)	24 noviembre 2009
	D. Manuel Silva Suárez	(medalla 19)	20 octubre 2014
	D. José Esteban Galé Gimeno		<i>Electo el 15 de Diciembre de 2015</i>

### Sección de Físicas

<i>Presidente:</i>	D. Pablo Javier Alonso Gascón	(medalla 35)	16 mayo 2002
<i>Académicos:</i>	D. Luis Joaquín Boya Balet	(medalla 18)	26 noviembre 1996
	D. Rafael Núñez Lagos Roglá	(medalla 7)	22 enero 1997
	D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz	(medalla 14)	11 mayo 2000
	D. José Fernando Cariñena Marzo	(medalla 33)	6 noviembre 2001
	D. Víctor Orera Clemente	(medalla 39)	14 junio 2007
	D. Fernando Solsona Motrel	(medalla 23)	14 febrero 2008
	D. Rafael Navarro Linares	(medalla 40)	4 junio 2009
	D. Ricardo Ibarra García		<i>Electo el 11 de Junio de 2014</i>
	D. Juan Bartolomé Sanjoaquín		<i>Electo el 3 de Junio de 2015</i>

### Sección de Químicas

<i>Presidente:</i>	D. Luis Antonio Oro Giral	(medalla 11)	4 junio 1981
<i>Académicos:</i>	D. José Santiago Urieta Navarro	(medalla 5)	2 diciembre 1997
	D. Carlos Gómez-Moreno Calera	(medalla 6)	21 octubre 1999

D. Juan Forniés Gracia	(medalla 24)	26 junio 2000
D. Ángel García de Jalón Comet	(medalla 30)	29 noviembre 2001
D. Juan Francisco Cacho Palomar	(medalla 13)	2 diciembre 2003
D. Miguel Pocoví Mieras	(medalla 32)	20 mayo 2004
D. José Luis Marqués Insa	(medalla 37)	24 noviembre 2005
D. José Luis Serrano Ostáriz	(medalla 26)	12 diciembre 2006
D. Fernando Lahoz Díaz		<i>Electo el 11 de Junio de 2014</i>

### Sección de Naturales

<i>Presidente:</i> D. Juan Pablo Martínez Rica	(medalla 36)	24 octubre 2002
<i>Académicos:</i> D. Joaquín Villena Morales	(medalla 28)	25 enero 1990
D. Juan Marín Velázquez	(medalla 15)	10 abril 1997
D. Mateo Gutiérrez Elorza	(medalla 8)	21 mayo 1998
D. José Manuel González López	(medalla 31)	19 octubre 2000
Doña María Caridad Sánchez Acedo	(medalla 9)	12 diciembre 2000
Doña María Jesús Azanza Ruiz	(medalla 38)	26 enero 2006
Doña María Luisa Peleato Sánchez	(medalla 21)	4 junio 2011
Doña María Victoria Arruga Laviña	(medalla 34)	10 diciembre 2015
D. Eustoquio Molina Martínez		<i>Electo el 15 de Octubre de 2015</i>

## Académicos Correspondientes

*Distribución por secciones y ordenados por fechas de nombramiento*

### Sección de Exactas

D. Henry Mascart	(19 Junio 1967)
D. José M. Montesinos Amilibia	(7 abril 1992)
D. Claude Brezinski	(9 mayo 2002)
D. Charles A. Micchelli	(9 mayo 2002)
D. José Luis Fernández Pérez	(24 septiembre 2002)
D. Gilles Pisier	(24 septiembre 2002)
D. José Ángel Docobo Duránte	(21 abril 2005)
D. Sylvio Ferraz Mello	(21 abril 2005)
D. Francisco Marcellán Español	(4 noviembre 2004)
D. Santos González Jiménez	(27 abril 2006)
D. José Luis Viviente Mateu	(5 octubre 2006)
D. Efim Zelmanov	(5 octubre 2011)
D. Manuel Doblaré Castellano	(13 febrero 2013)
D. Jesús Carlos Fernández Asensio	(7 junio 2013)
D. José Garay Pablo	(3 junio 2015)
D. Juan Luis Vázquez Suárez	(3 junio 2015)

### Sección de Físicas

D. Alberto Galindo Tisaire	(1 octubre 1967)
D. Eusebio Bernabeu Martínez	(1982)
D. José Antonio Madariaga Zamacona	(7 abril 1992)
D. Giuseppe Marmo	(9 mayo 2002)
Doña María Josefa Yzuel Giménez	(9 mayo 2002)
D. José Adolfo de Azcárraga	(25 septiembre 2008)
D. Albert Figueras Dagá	(25 septiembre 2008)
D. Fernando María Legarda Ibáñez	(25 septiembre 2008)
D. Javier Llorca Martínez	(25 septiembre 2008)
D. Miguel V. Andrés Bou	(23 marzo 2009)
D. Javier Sesma Bienzobas	(7 mayo 2014)
D. Juan Ignacio Cirac Sasturáin	(3 junio 2015)

### Sección de Químicas

D. José Joaquín Barluenga Mur	(18 abril 1989)
D. Pascual Royo Gracia	(7 abril 1992)
D. Ekkehardt Hahn	(13 junio 2002)
D. Pierre Braunstein	(13 junio 2002)
D. José María Ordovás Muñoz	(13 febrero 2008)
Doña M <sup>a</sup> Carmen Orosia Claver Cabrero	(13 febrero 2008)
D. Avelino Corma Canós	(15 octubre 2015)
D. Fernando Cossío Mora	(15 octubre 2015)

### Sección de Naturales

D. Leandro Sequeiros Sanromán	(9 mayo 2002)
D. Emiliano Aguirre Enríquez	(9 mayo 2002)
D. Pedro Montserrat Recoder	(16 mayo 2003)
D. Luis Villar Pérez	(9 mayo 2002)
D. Adrian Michael Harvey	(13 junio 2002)
D. Mario Panizza	(13 junio 2002)
D. Carlos López Otín	(19 diciembre 2006)
D. Peter Carls	(8 mayo 2007)
D. Miguel Delibes de Castro	(23 febrero 2011)
D. Eladio Liñán Guijarro	(3 junio 2015)
D. Francisco García Novo	(15 octubre 2015)

Zaragoza, diciembre de 2015

# INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

## Resumen

The *Revista de la Real Academia de Ciencias* publishes original research contributions in the fields of Mathematics, Physics, Chemistry and Natural Sciences. All the manuscripts are peer reviewed in order to assess the quality of the work. On the basis of the referee's report, the Editors will take the decision either to publish the work (directly or with modifications), or to reject the manuscript.

## 1. Normas generales de publicación

### 1.1. Envío de los manuscritos.

Para su publicación en esta Revista, los trabajos deberán remitirse a

Académico-Director de Publicaciones  
Revista de la Academia de Ciencias  
Universidad de Zaragoza  
50009 Zaragoza

o bien electrónicamente a la cuenta `artal@unizar.es`.

La Revista utiliza el sistema de *offset* de edición, empleando el texto electrónico facilitado por los autores, que deberán cuidar al máximo su confección, siguiendo las normas que aquí aparecen.

Los autores emplearán un procesador de texto. Se recomienda el uso de  $\text{\LaTeX}$ , para el que se han diseñado los estilos `academia.sty` y `academia.cls` que pueden obtenerse directamente por internet en <http://www.raczar.es> o por petición a la cuenta de correo electrónico: `artal@unizar.es`.

### 1.2. Dimensiones

El texto de los trabajos, redactados en español, inglés o francés, no deberá exceder de 16 páginas, aunque se recomienda una extensión de 6 a 10 páginas como promedio. El texto de cada página ocupará una caja de  $16 \times 25$  cm., con espacio y medio entre líneas.

## 2. Presentación del trabajo.

Los trabajos se presentarán con arreglo al siguiente orden: En la primera página se incluirán los siguientes datos:

- a) *Título del trabajo*: Conciso, pero ilustrativo, con mayúsculas.
- b) *Autor*: Nombre y apellidos del autor o autores, con minúscula.
- c) *Centro*: Centro donde se ha realizado, con su dirección postal.
- d) *Abstract*: En inglés y con una extensión máxima de 200 palabras.
- e) *Texto*

- A) Los encabezamientos de cada sección, numerados correlativamente, serán escritos con letras **minúsculas** en negrita. Los encabezamientos de subsecciones, numerados en la forma 1.1, 1.2, . . . , 2.1, 2.2, . . . , se escribirán en *cursiva*.
- B) Las fórmulas estarán centradas y numeradas correlativamente.
- C) Las referencias bibliográficas intercaladas en el texto, deben ser fácilmente identificables en la lista de referencias que aparecerá al final del artículo, bien mediante un número, bien mediante el nombre del autor y año de publicación.
- D) Las figuras y tablas, numeradas correlativamente, se intercalarán en el texto. Las figuras se enviarán en formato **EPS**, o que se pueda convertir a éste con facilidad. Los apéndices, si los hay, se incluirán al final del texto, antes de la bibliografía.
- E) Las referencias bibliográficas de artículos deberán contener: Autor: año de publicación, “Título del artículo”, revista **número**, páginas inicial-final. En el caso de libros, deberá incluirse: Autor: año de publicación, *Título del libro*. Editorial, lugar de publicación.

## 3. Notas finales

La Revista permite la inclusión de fotografías o figuras en color, con un coste adicional que correrá a cargo de los autores.

**Enrique Artal**  
Académico Editor

## Intercambio de Publicaciones

### RELACIÓN DE REVISTAS NACIONALES QUE RECIBE EN INTERCAMBIO LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

1. ACTA BOTANICA BARCINONENSIA – Dep Biología Vegetal. Univ. Barcelona.
2. AFINIDAD: REVISTA QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA – Asociación de Químicos del Instituto Químico de Sarrià
3. ANIMAL BIODIVERSITY AND CONSERVATION – Museu de Zoologia
4. ANALES DEL JARDÍN BOTÁNICO DE MADRID
5. ANALES DE LA REAL ACADEMIA DE DOCTORES
6. ANUARIO DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA
7. BIODATOS BASICOS – Universidad de Oviedo
8. BOLETÍN DE LA ACADEMIA MALAGUEÑA DE CIENCIAS
9. BOLETÍN DE LA ASOCIACION HERPETOLÓGICA ESPAÑOLA
10. BOLETÍN GEOLÓGICO Y MINERO – Instituto Geológico y Minero de España
11. BOTANICA COMPLUTENSIS - Madrid
12. COLLECTANEA BOTANICA – Institut Botànic (Barcelona)
13. COLLECTANEA MATHEMATICÆ – Universitat de Barcelona
14. EXTRACTA MATHEMATICÆ - Universidad de Extremadura
15. GACETA DE LA REAL SOCIEDAD MATEMÁTICA ESPAÑOLA
16. LUCAS MALLADA: REVISTA DE CIENCIAS – Inst. Est. Altoaragoneses.
17. MEMORIAS DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA
18. MEMORIAS DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE HISTORIA NATURAL
19. NATURALEZA ARAGONESA – Sociedad de Amigos del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza.
20. REVISTA DE LA ACADEMIA CANARIA DE CIENCIAS
21. REVISTA / REAL ACADEMIA GALEGA DE CIENCIAS
22. REVISTA ESPAÑOLA DE HERPETOLOGÍA
23. REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
24. STUDIA GEOLOGICA SALMANTICENSIA – Universidad de Salamanca
25. TRABAJOS DE GEOLOGÍA – Universidad de Oviedo
26. ZOOLOGIA BÆTICA. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

RELACIÓN DE REVISTAS INTERNACIONALES QUE RECIBE EN  
INTERCAMBIO LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

1. ACTA ENTOMOLOGICA MUSEI NATIONALIS PRAGÆ
2. ANALES DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE BUENOS AIRES
3. ANNALEN DES NATURHISTORISCHEN MUSEUMS IN WIEN. SERIE A
4. ANNALEN DES NATURHISTORISCHEN MUSEUMS IN WIEN. SERIE B
5. ANNALES ACADEMIÆ SCIENTARUM FENNICÆ - MATEMATICA
6. ANNALES ACADEMIÆ SCIENTIARUM FENNICÆ. MATHEMATICA DISSERTATIONES – Helsinki, Suomalainen Tiedeakatemia
7. ANNALES HISTORICO NATURALES – Musei Nationalis Hungarici
8. ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER – Université de Grenoble
9. ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE “Giacomo Doria”
10. ARCHIVIO GEOBOTANICO: INTERNATIONAL JOURNAL OF GEOBOTANY PLANT ECOLOGY AND TAXONOMY – Univ. de Pavia.
11. ARKIV FÖR MATEMATIK
12. ATTI DELLA ACCADEMIA LIGURE DI SCIENZE E LETTERE
13. BOLETÍN DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS FÍSICAS, MATEMÁTICAS Y NATURALES – Caracas
14. BOLETÍN DE LA SOCIEDAD MATEMATICA MEXICANA. TERCERA SERIE.
15. BRENESIA - Museo Nacional de Costa Rica
16. BULLETIN OF THE AMERICAN MATHEMATICAL SOCIETY. NEW SERIES
17. CALIFORNIA AGRICULTURE – University of California
18. COMMENTATIONES MATHEMATICÆ : ANNALS OF THE POLISH MATHEMATICAL SOCIETY, SERIES I
19. DÆDALUS - JOURNAL OF THE AMERICAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES
20. DORIANA - SUPPLEMENTA AGLI ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE “G. Doria” – Genova
21. FACTA UNIVERSITATIS - SERIES: MATHEMATICS AND INFORMATICA – University of Nis, Serbia
22. FILOMAT – University of Nis, Serbia
23. FOLIA ZOOLOGICA - Czechoslovak Academy of Sciences

24. FUNCTIONES ET APPROXIMATIO COMMENTARII MATHEMATICI - Poznań
25. GLASNIK MATEMATICKI SERIJA III- Zagreb
26. HIROSHIMA MATHEMATICAL JOURNAL
27. HOKKAIDO MATHEMATICAL JOURNAL
28. JAHRBUCH DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GÖTTINGEN.
29. KALIUM
30. KOCHI JOURNAL OF MATHEMATICS
31. MATHEMATICAL JOURNAL OF OKAYAMA UNIVERSITY
32. NOTULÆ NATURÆ
33. PALÆODIVERSITY AND PALÆOENVIRONMENTS – Senckenberg Research  
Institute
34. PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILA-  
DELPHIA
35. PROCEEDINGS OF THE LONDON MATHEMATICAL SOCIETY
36. PUBLICACIONES MATEMÁTICAS DE URUGUAY
37. REVUE ROUMAINE DE MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES
38. SÃO PAULO JOURNAL OF MATHEMATICAL SCIENCES
39. SMITHSONIAN CONTRIBUTIONS TO PALEOBIOLOGY
40. SUT JOURNAL OF MATHEMATICS - Science University of Tokio