

REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

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



Serie 2.^a
Volumen 77

2022

REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

Exactas, Físicas, Químicas y Naturales

DE ZARAGOZA

Serie 2.^a. Volumen 77

2022

Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza es una revista anual, editada por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, y editada y distribuida a través de Prensas de la Universidad de Zaragoza. Calle Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza (España). Tel +34 976761330 puz@unizar.es <http://puz.unizar.es/>

La Real Academia de Ciencias de Zaragoza agradece el apoyo de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

© Los autores

© Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza

Depósito legal: Z 218-1960

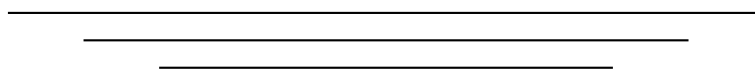
ISSN: 0370-3207

Edita: Prensas de la Universidad de Zaragoza

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

ÍNDICE DE MATERIAS

Living at the edge: mechanisms, evolution and threats for plant life on gypsum soils SARA PALACIO	7
Cascadas catalíticas en síntesis quirál JUAN MANGAS-SÁNCHEZ	31
On the relative equilibria of a model for the roto-orbital motion of Binary Systems FRANCISCO ALEJANDRO SOLER VERA	55
IN MEMORIAM Excmo Sr. D. Manuel Silva Suárez Académico Numerario ANTONIO ELIPE SÁNCHEZ	85
Actividades de la Real Academia De Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza en el Año 2022	91
Instrucciones para los autores	103
Intercambio de Publicaciones	105



Living at the edge: mechanisms, evolution and threats for plant life on gypsum soils

Sara Palacio Blasco

Instituto Pirenaico de Ecología (IPE-CSIC)
Av. Nuestra Señora de la Victoria, 16,
22700 Jaca, Huesca, Spain
s.palacio@ipe.csic.es

Premio a la Investigación de la Academia 2022. Sección de Naturales

Abstract

Gypsum soils are some of the most restrictive environments for plant life on Earth, yet these atypical substrates host singular ecosystems that are home to unique vascular and cryptogamic floras worldwide. The analysis of the mechanisms displayed by plants to survive the limiting conditions of gypsum can help improve crops and management of some of the most vulnerable regions of the planet. It can also inform on the best practices for the management and conservation of these remarkable ecosystems. This review is an invitation to discover gypsum ecosystems, with a special focus on the most recent advances on the plant diversity they host, the mechanisms displayed by plants to cope with the main limitations of these environments and the current global threats that make these ecosystems extremer than ever.

Plant life in extreme environments

What are the limits for plant life? Extreme environments have restrictive conditions that pose challenges to the life of most plants (Boyd *et al.*, 2016). Among extreme environments for plant life we find, for example, those in which extreme temperatures, water, light or nutrient availability, or the presence of toxic substances, limit the metabolism and, consequently, the life of plants. Examples of this type of environments are polar regions, alpine areas, deserts or atypical soils (such as saline soils, serpentines or soils rich in gypsum).

Despite the limiting conditions that prevail in extreme environments, many plant species have been able to develop, throughout evolution, different biochemical, physiological, anatomical and ecological solutions to survive in them. The analysis of these mechanisms constitutes one of the priority fields of plant science. Since its origins, plant scientists have tried to identify the mechanisms that allow plants from extreme or highly stressful environments to cope with environmental limitations (Lambers *et al.*, 2008). These analyses have been decisive for the advancement of agronomy and the selection of traits in cultivated species (Lambers *et al.*, 2008). They also have important applications in ecological restoration and decontamination (Boyd *et al.*, 2016). On the other hand, extreme environments are usually rich in endemic species, with low tolerance to environmental changes (Doi and Kikuchi, 2009; Verboom *et al.*, 2017). These species are increasingly threatened by the effect of global change (Doi and Kikuchi, 2009). The study of the mechanisms that make plant life possible in extreme environments helps to better understand the limits for plant life and is a key aspect for the conservation of these unique plants.

Gypsum soils are extreme environments

Gypsum is a hydrated salt formed by calcium sulphate and water (i.e. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). This rock-forming mineral can also be present in soils when arid conditions prevail. Gypsum soils extend over 200 million Ha worldwide (Eswaran and Gong, 1991; Casby-Horton, 2015). They are present in 112 countries (Pérez-García *et al.*, 2017), being prevalent in arid and semi-arid areas of the planet (Watson, 1999). For example, they affect ca. 40%, 75% and

25% of the total surface of Africa, Western and Central Asia, respectively (Escudero *et al.*, 2015). Within Europe, gypsum soils occur mainly in Spain (where they are widespread throughout the Eastern side of the country) and, with minor extent, in Italy, Cyprus and Turkey (FAO, 1990). Gypsum is also a key water-holding mineral of Mars (Langevin *et al.*, 2005) and, as such, has been extensively studied as a Martian analogue.

Owing to the restrictive conditions they impose on plant life, gypsum soils are considered extreme environments (Cera *et al.*, 2022a). This is due to the atypical physico-chemical features of gypsum, but also to the dry conditions that unavoidably surround gypsum soils. The formation of gypsum soils from gypsum bedrock requires dry conditions, since gypsum is easily leached off the soil. From the Mediterranean conditions of gypsum soils in Spain, Turkey or Western Australia, to the hyper-arid climate of gypsum-rich deserts like the Namib, Atacama or Lut, and including monsoon-like weather conditions like those in the Chihuahuan Desert, plants living on gypsum soils face dry conditions during part of the year (Pérez-García *et al.*, 2018). Consequently, water is, unavoidably, a limiting resource for plants growing on gypsum soils.

In addition to the arid conditions that prevail on gypsum soils, this type of substrates have special physico-chemical properties that make them particularly restrictive for plant life and agriculture. One of the most distinct features of gypsum soils is the remarkably high calcium (Ca) and sulphate concentrations in the soil solution (FAO, 1990; Guerrero Campo *et al.*, 1999). Even when compared to other alkaline soils with high Ca content such as calcareous soils, gypsum soils have higher Ca cation activity, due to the higher solubility of gypsum and the relatively lower pH of gypsum soils (FAO, 1990). Both excess Ca and sulphate ions in the soil solution can be toxic for plants (Ernst, 1998; Nakata, 2003). In addition to these toxicity issues, the saturation of the soil cation exchange complex with Ca drastically decreases nutrient availability for plants (FAO, 1990). Therefore, gypsum soils are inherently nutrient poor for essential elements like P, N and, to a minor extent, K. Available P levels in gypsum soils often fall below the detection limit of standard soil analytical procedures, e.g. (Muller *et al.*, 2017). Gypsum-rich soils have a moderate salinity, which is not considered to lead to strong osmotic issues in plants (Herrero and Porta, 2000). However, gypsum soils are often mixed with other salts, like halite, which may increase the osmotic stress on plants.

On top of these chemical features, gypsum soils show also specific physical properties that limit plant life. One of them is the development of extremely hard surface physical crusts, which may restrict the establishment of plant seedlings (Meyer, 1986; Romao and Escudero, 2005). Gypsum soils are also mechanically unstable, due to a lack of plasticity, cohesion and aggregation (Bridges and Burnham, 1980). Finally, in certain areas, gypsum soils show low porosity, which may limit the growth of certain plant roots (Guerrero Campo *et al.*, 1999).

As a result of the above restrictive conditions, gypsum soils frequently host open landscapes, with sparse vegetation patches that show a remarkable similar appearance across the world (Fig. 1). The present review will address current knowledge on the mechanisms displayed by plants to cope with the restrictive conditions of gypsum soils, with a special focus on two of its most remarkable features: the strong nutrient imbalance and the scarcity of water.

Gypsum ecosystems as singular habitats

Despite the restrictive conditions of gypsum soils, these substrates host singular ecosystems, home to a unique and highly diversified flora, rich in endemic and rare species. A preliminary assessment of the global plant checklist of gypsum soils indicates over 1200 plant taxa across the world seem to have high affinity for gypsum soils (Rudov, Palacio *et al.*, un published data), most of them being restricted to this type of substrate. Many of these species have narrow distribution areas, being local endemics and rare plants. For example, in the Chihuahuan Desert, where the gypsum flora is particularly diverse, gypsum endemics comprise over 300 taxa, which account for 7.5% of the total endemic flora of the region (Flores Olvera *et al.*, 2018). Gypsum endemic species occur in all continents and belong to distantly related floras that have evolved independently, often under different climatic conditions (Pérez-García *et al.*, 2018). Accordingly, the restriction to gypsum soils seems to have emerged several times in the evolution of plants, although some plant lineages are especially rich in gypsum endemic species (Moore *et al.*, 2014). Preliminary data indicate the plant species with high affinity for gypsum detected worldwide belong to

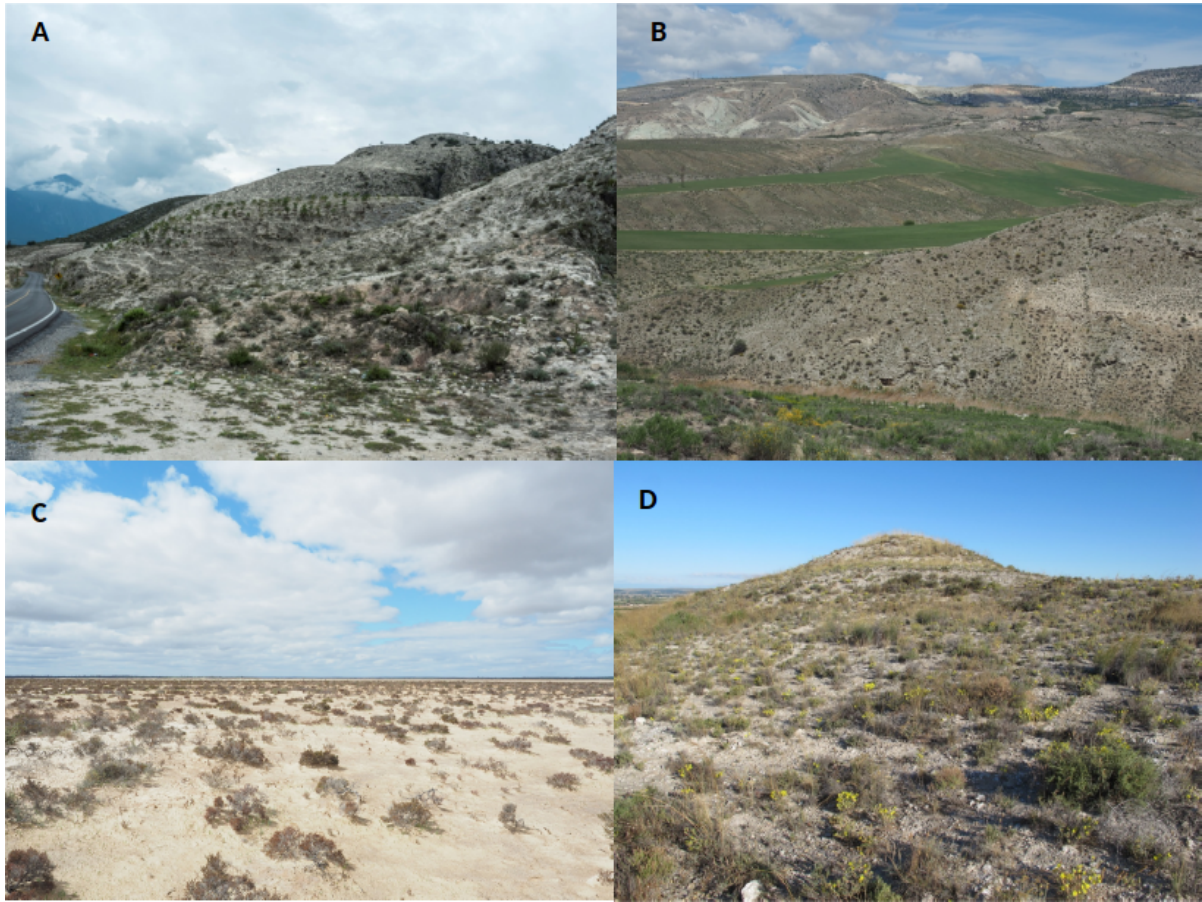


Figure 1: Gypsum ecosystems from different regions of the world. A) Zaragoza, Cohauila, Mexico; B) Central Anatolia, Turkey; C) Lake Mollerin, Western Australia, Australia; D) Villamayor de Gállego, Zaragoza, Spain. Foto credits by Sara Palacio.

88 different taxonomic families, with *Asteraceae*, *Fabaceae*, *Chenopodiaceae* and *Brassicaceae* being the most prominent plant families, each belonging to a different plant order (Rudov, Palacio et al., un published data).

In addition to vascular plants, gypsum soils are also home to a highly diversified cryptogamic flora. These organisms make part of extensive biological soil crusts (BSCs), small scale ecosystems formed by lichens, mosses, and free living algae, fungi and bacteria (Belnap *et al.*, 2016), which cover extensive areas amongst plant patches in gypsum ecosystems (Escudero *et al.*, 2015). BSCs are key components of the ecosystem (Bowker *et al.*, 2008, 2013). They regulate most biogeochemical cycles (including those of water, carbon and nitrogen) and affect plant emergence and establishment, mediating plant community composition (Bowker *et al.*, 2013; Sánchez *et al.*, 2022). The biodiversity behind BSCs on

gypsum is largely unexplored, but they are likely to host a remarkable “hidden” diversity. A recent survey on the lichen diversity on gypsum ecosystems collected over 6000 records of lichen species occurring on gypsum worldwide (Prieto, Personal Communication). Just in Spain, ca. 160 species of lichens, 7 of them being exclusive to these substrates, and more than 100 species of liverworts and mosses have been found on gypsum (Mota *et al.*, 2011). Knowledge on the cryptogamic component of gypsum ecosystems in other parts of the world is largely unexplored, even though BSCs can have a dominant role in the ecosystem. For example, a recent expedition to the hyperarid gypsum deposits of the Namib Desert, where lichen fields often dominate gypsum landscapes, found 47 lichen species from 21 different families (Siebert *et al.*, Submitted). The numbers of cryptogamic taxa linked to gypsum soils are likely to increase in the future. In the case of lichens, many of the groups occurring on gypsum have taxonomic issues that are difficult to solve by morphological traits. New species are likely to be described with the incorporation of molecular tools and novel inspections of poorly explored gypsum areas of the world.

Owing to their singularity, gypsum ecosystems have been identified as an international conservation priority. In Spain, 77 taxa are gypsum endemic and half of them are protected under local, regional or national regulations (Mota *et al.*, 2011). In the European Union, the Habitats 2000 Directive specifically listed gypsum ecosystems as of “community interest” (European Community, 1992), underpinning the singularity of gypsum habitats as a whole. Indeed, a recent analysis on the conservation status of the world gypsophilic flora indicated that almost one third of the plants included in the preliminary global gypsum checklist had been listed in red lists or scientific conservation reports (Bueno *et al.*, 2022). The study also showed that one out of every four gypsum-loving species were under a certain degree of protection (as threatened, rare or protected) (Bueno *et al.*, 2022). These figures are remarkable, particularly if we take into account that most gypsum regions of the world have been poorly explored from a botanical perspective. Accordingly, large areas rich in gypsum and with highly diversified floras, like central Asia, Southern America or Southern Africa are mostly unexplored for gypsum plants. In some cases, this oblivion comes from a lack of interaction between soil and plant sciences. For example, in the whole Flora of China, there is only mention to three plants potentially linked to gypsum soils (Pérez-García *et al.*, 2017). A surprisingly low amount of plants if we consider the richness and diversification of the Chinese flora and the extent of the gypsum deposits of this country.

Certainly, the global figures of taxa restricted to gypsum are likely to increase as scientific interest on these special substrates arises within the scientific community. Similarly, the degree of vulnerability of the world gypsum flora is expected to be largely underestimated at present, owing to the remarkably high number of narrow endemics and recently described taxa that compose the world gypsophilic flora.

Plant ecological strategies on gypsum

Depending on their specificity for gypsum soils, plants can be grouped into gypsum endemics, also named gypsophiles, i.e. plants that only grow on gypsum; and non-endemics, also named gypsovags, which can grow both on and off gypsum soils (Meyer, 1986). Some authors further consider two groups within gypsophiles owing to the extent of their distribution area: wide gypsophiles (i.e. those plants restricted to gypsum with a broad distribution area within a given region), and narrow gypsophiles (i.e. plants restricted to gypsum but with a very limited distribution area) (Palacio *et al.*, 2007). This categorization within gypsum endemics is supported by the observation that widely distributed gypsophiles show distinct traits typical of plants specialized to atypical soils, such as a distinct elemental composition similar to that of gypsum soils (Palacio *et al.*, 2007; Cera *et al.*, 2022c). Wide gypsum endemics from different geographical origins have remarkably high Ca, S and Mg foliar concentrations, sometimes more than one order of magnitude higher than those of gypsovags or narrowly distributed gypsophiles (Muller *et al.*, 2017; Palacio *et al.*, 2022). Contrastingly, the foliar elemental composition of narrow gypsum endemics is closer to that of gypsovags (Palacio *et al.*, 2007, 2022). This group of plants may include species with different ecological strategies, ranging from young lineages recently evolving towards a specialization on gypsum, to stress tolerant plants, not specifically adapted to gypsum soils, which find refuge from competition from other faster growing species on these extreme environments. Finally, gypsovags frequently include plants with broad ecological amplitudes, commonly stress tolerant species, more or less widely distributed within a given region, although narrowly distributed gypsovags also occur. Gypsovag species often are taxa adapted to xeric conditions, like desert or Mediterranean species, and to soil

nutrient unbalances, like halophytic or calcareous plants (Mota *et al.*, 2011). Despite not being specialized to gypsum soils, gypsovag species can be quite prevalent on gypsum, and sometimes dominate gypsum plant communities.

Plant nutrition on gypsum soils: how do plants cope with excess S and Ca in the soil?

One of the most distinct features of gypsum soils is their remarkable sulphate, Mg and Ca concentrations. In the case of Ca, the cation (Ca^{2+}) activity of gypsum soils is even higher than in other calcareous substrates, such as those derived from carbonates (FAO, 1990). Consequently, plants growing on gypsum face abnormally high Ca^{2+} and sulphate concentrations, but also remarkably low availability of key elements such as P, N and K.

Calcium is an essential element for plant life (White and Broadley, 2003). As a key second messenger, the Ca ion (Ca^{2+}) takes part in a huge variety of cell signaling processes, affecting all stages of cell life and several key metabolic processes (Xu *et al.*, 2022). Excess intracellular Ca levels can also lead to P deficiency through the formation of calcium phosphate precipitates (Hayes *et al.*, 2019). Consequently, excess Ca in the soil can lead to toxicity problems in plants and intracellular Ca concentrations have to be kept low at all times to avoid cell damage (Lux *et al.*, 2021). Similarly, excess sulphate in the soil can become toxic for some plants (Ernst, 1998). Plants growing on gypsum soils show different mechanisms to cope with the high soil Ca and S concentrations typical of gypsum. Gypsovag species block S uptake at the fine root level (Cera *et al.*, 2022c), likely by the presence of apoplastic and/or symplastic barriers to the movement of ions (Sattelmacher, 2001; Davidian and Kopriva, 2010; Hawkesford *et al.*, 2012). Contrastingly, widely distributed gypsophiles accumulate remarkable concentrations of Ca, S and Mg throughout the plant (Cera *et al.*, 2022c), even when cultivated off gypsum soils (Cera *et al.*, 2022b). Recent studies indicate the increased accumulation of S, Mg and, to a minor extent, Ca, of wide gypsophiles is a convergent trait across different plant lineages linked to plant specialization to gypsum soils (Palacio *et al.*, 2022). However, how do these plants manage such high elemental concentrations without interfering with the normal cell metabolism?

Plants show various mechanisms to accumulate excess elements without interfering with the normal cell metabolism. One of the most widespread is compartmentalization, i.e. accumulating excess elements in organelles such as the vacuole. Ca accumulation inside the cell vacuole has been repeatedly described in plants (Kinzel, 1989), and most plants accumulate S as sulphate in the cell vacuole (Rennenberg, 1984). In gypsum plants, recent studies show most S accumulation is in the form of sulphates, likely inside the cell vacuole (Cera *et al.*, 2022c). Plants may also detoxify excess elements by including them in molecules or compounds that do not interfere with cell functioning. For example plants belonging to lineages with oxalic acid metabolism, like *Caryophyllaceae* or *Lamiaceae*, can detoxify excess Ca^{2+} through the formation of calcium oxalate crystals, by the combination of Ca cations with oxalic acid (Nakata, 2003), a process that has been described in gypsum plants (Palacio *et al.*, 2014a). Plants belonging to the *Brassicaceae* may also incorporate excess S in organic compounds (Ruiz *et al.*, 2003) such as glucosinolates, which have been shown to increase in plants growing on gypsum soils (Tuominen *et al.*, 2019) Other S-rich compounds with detoxifying potential are thiosulfinates (typical of *Allium sp.*) or flavone sulfates (Ernst, 1998).

Previous studies also highlighted the presence of gypsum crystals inside the cells of widespread gypsum endemics, which was suggested as evidence of a potential de-toxifying mechanisms by the compartmentalization of excess Ca and S inside the cell vacuole leading to the precipitation of crystals due to oversaturation (Palacio *et al.*, 2014a). Nevertheless, a recent study evaluating the presence of gypsum crystals by XR-diffraction in wide gypsumophile species revealed no presence of gypsum crystals in intact fresh leaves (Cera *et al.*, In prep.). Interestingly, gypsum crystals appeared fast and progressively in leaves processed for standard biomineral analyses, e.g. sliced fresh similar to processing for microscopic analyses, and dried similar to processing for FTIR spectroscopy. These results seem to indicate previous observations of gypsum crystals in widespread gypsumophiles were the result of the fast precipitation of dissolved gypsum when the osmotic conditions inside leaf cells were altered by sample processing. The fast formation of gypsum crystals points at this salt being accumulated at over-saturation, likely compartmentalized inside the cell vacuole. What mechanism may prevent the precipitation of such over-saturated gypsum solutions? Gypsum plants are remarkable Mg accumulators (Palacio *et al.*, 2022), and the Mg cation is a strong inhibitor of the nucleation and growth kinetics of calcium sulphate crystals,

even at low concentrations (Rabizadeh *et al.*, 2017). Consequently, gypsophiles may be detoxifying excess Ca by combining it with excess sulfates to form gypsum that would be stored at over-saturation by the anti-crystalizing effect of Mg.

High cytosolic Ca^{2+} concentrations may precipitate with phosphate, decreasing P assimilation by plants. Consequently, the increased ability of wide gypsophiles to detoxify excess Ca may also have benefits for their P assimilation, being P one of the most limiting nutrients in gypsum soils (Muller *et al.*, 2017; Cera *et al.*, 2021a). Accordingly, wide gypsophiles have a lower reliance on arbuscular mycorrhizal fungi (AMF), one of the best-known symbiotic associations by plants promoting P uptake, than gypsovags (Palacio *et al.*, 2012; Cera *et al.*, 2021a). Taken together, these results indicate differential nutritional strategies between gypsophiles and gypsovags. Wide gypsophiles seem to rely on an intensive nutrient uptake by roots, showing mechanisms to deal with excess Ca and S through detoxification by the formation of gypsum, compartmentalization inside the cell vacuole, and anti-crystallization by high Mg contents. Contrastingly, gypsovags may have more difficulties for root nutrient uptake on gypsum, since the blockage of Ca and S uptake may also interfere with other nutrients uptake, which may render them more dependent on symbionts, like AMF (Cera Rull, 2021).

Other than contributing to detoxify excess Ca and S in the soil, the increased S accumulation of wide gypsophiles may also play an ecological role. Several S-rich compounds are known to have a potential anti-herbivore role (Ernst, 1990). Gypsum ecosystems are open landscapes where herbivores frequently graze and gypsum plants may have evolved under moderate grazing pressures. Accordingly, recent studies have shown that grazing increased gypsophile presence in gypsum plant communities (Cera *et al.*, 2022b), and wide gypsophiles were more resilient to grazing than gypsovags (Cera *et al.*, 2022a). Moreover, foliar S concentrations of gypsum plants increased with higher grazing, pointing at a potential anti-herbivore role of S accumulation in these species (Cera *et al.*, 2022b).

Water use by gypsum plants: how do plants cope with water scarcity in gypsum soils?

Water is one of the most limiting resources for plants growing on gypsum soils. Accordingly, plants show a variety of mechanisms to uptake water, often leading to a segregation of hydrological niches during the dry periods, which promotes plant coexistence and diversity (Palacio *et al.*, 2017; de la Puente *et al.*, 2021, submitted). Such segregation is frequently related to root depth and access to different water sources, so that plants with deeper root systems have access to more reliable water sources like the water table, whereas shallow rooted species rely on more superficial and also ephemeral water sources (Palacio *et al.*, 2017; de la Puente *et al.*, submitted). Noteworthy, some plants from gypsum ecosystems have been described to have remarkably deep root systems, sometimes exceeding several meters depth (Mota *et al.*, 2011).

Gypsum landscapes are often covered by soft hills intermingled by flatlands and saline depressions (Fig. 1), where plant communities may show a sharp zonation linked to water, salts and nutrient availability (Braun-Blanquet and Bolòs, 1957; Guerrero Campo *et al.*, 1999). Plants dominating these communities have been shown to use different water sources depending on their root depth and their position along the topographic gradient (Palacio *et al.*, 2017). For example, plant communities from the top and high slope of gypsum hills do not have access to the water table, feeding mainly on superficial sources. Contrastingly, plants from lower slope areas, flatlands or depressions show an increasing use of the water table during dry periods. In the case of low slope areas and flatlands, access to the water table is restricted to deep root plants, whereas plants growing in saline depressions feed on underground water throughout the year, irrespectively of their root depth (Palacio *et al.*, 2017).

The differential use of water sources has important consequences for plant access to nutrients and salts. Plants feeding from superficial water sources rely on comparatively less stable water, but have access to increased nutrient availability than plants tapping from the water table (Querejeta *et al.*, 2021). Similarly, plants growing on saline depressions have good water availability throughout the year, by the up flow of underground water (Palacio

et al., 2017). However, the intense evaporation at gypsum soils leads to a remarkable concentration of dissolved salts in such up flowing water, leading to increased salinity, toxic for most plants (Guerrero Campo *et al.*, 1999). Consequently, plants thriving on these saline depressions are frequently halophytes or gypso-halophytes, suited with specific mechanisms to cope with high salt concentrations (Braun-Blanquet and Bolòs, 1957; Guerrero Campo *et al.*, 1999).

In addition to free water, gypsum, as a hydrated salt, holds water in its crystalline structure. Every gypsum molecule has two molecules of water that may be released under natural conditions, depending on the temperature, pressure, and dissolved electrolytes or organics (Freyer and Voight, 2003; Carbone *et al.*, 2008). The crystallization water can account for up to 20.8% of gypsum weight (Bock, 1962), and gypsum de-hydration has been recorded at temperatures above 40°C (Freyer and Voight, 2003), which are often reached in gypsum soils worldwide (Grande López *et al.*, 1967; Berstein, 1979; Herrero and Porta, 2000). Studies analyzing the stable isotope composition of the xylem sap of gypsum plants indicate that the crystalline water of gypsum can be a significant water source for plants during summer (Palacio *et al.*, 2014b). This is not restricted to gypsophile species, but seems to be widespread across shallow-rooted plants growing on gypsum soils, irrespectively of their affinity for gypsum soils (de la Puente *et al.*, 2021). Similarly, cyanobacteria growing in gypsum crystals in the Atacama Desert have been reported to use gypsum crystalline water to survive the extreme hyperarid conditions (Huang *et al.*, 2020). Although the mechanisms behind the use of gypsum crystalline water by plants remain elusive, all these findings point at the existence of a new water source for plants, with crucial implications for the search of life in other planets (Palacio *et al.*, 2014b).

Conservation threats for gypsum ecosystems

Despite the relevance of gypsum ecosystems for their widespread occurrence, the unique biodiversity they host and the exceptional mechanisms displayed by the organisms that thrive on them, gypsum ecosystems are severely threatened. Today, the pervasive effects of global change drivers make life on gypsum soils extremer than ever. Around the world, gypsum ecosystems face intensive degradation through increased habitat destruction by

mining, urban development, cropping and over-grazing. In Europe, the acknowledgement of the need to preserve gypsum habitats by the European Commission by their inclusion in the Habitat 2000 directive (European Community, 1992), contrasts with the intensive destruction of vast gypsum flatlands subsidized by the same organism through Common Agricultural Policy (CAP) aids to promote cropping. Gypsum mining is also a widespread activity worldwide and, despite the proved efficiency of relatively inexpensive restoration practices (Mota *et al.*, 2004; Ballesteros *et al.*, 2012, 2014), habitat restoration is not undertaken in most gypsum mining countries. In countries where gypsum soils are home to highly populated rural communities, like in Iran and certain areas of central Anatolia, overgrazing by livestock is a serious threat to the conservation of these ecosystems (Akhani, 2015). Contrastingly, gypsum ecosystems in depopulated areas of Spain face degradation by shrub encroachment after grazing abandonment (Cera *et al.*, 2022b). The damaging effects of habitat destruction may be exacerbated by climate change. Temperatures and drought events are forecasted to increase remarkably in future decades in drylands, including gypsum soils (IPCC, 2014).

Recent studies indicate gypsum plants are able to adapt to changing conditions, including increased drought and warmer temperatures (Luzuriaga *et al.*, 2020; Blanco-Sánchez *et al.*, 2022). However, studies on the effect of fragmentation through habitat destruction shed worrying forecasts on the conservation of gypsum plants. Gypsum plants from small habitat fragments are more vulnerable to climate change effects than those from large fragments (Matesanz *et al.*, 2009), and such vulnerability is inherited from generation to generation, so that plants grown from seeds from mother plants from smaller fragments are weaker than those from plants from larger fragments (Pias *et al.*, 2010).

However, probably the largest current threat to gypsum ecosystem across the world is their perception by local populations as “degraded” areas or “wastelands”. Alike other open landscapes deprived from trees (Bond *et al.*, 2019; Silveira *et al.*, 2020), gypsum ecosystems are frequently perceived as of “low value” by society, especially when compared to forests or woodlands (Palacio, 2022). Consequently, the extent of gypsum ecosystems subjected to any degree of protection is remarkably low. This perception is far from reality since, as indicated before, gypsum ecosystems are singular habitats that host a unique biodiversity. Unfortunately, open habitats perceived as “degraded” are key targets for current climate

change mitigation policies based in large-scale afforestation programs. Similar to other naturally open landscapes, a new threat looms over gypsum ecosystems: that of massive tree plantations. While of high importance for the recovery of truly degraded areas previously occupied by woodlands, massive afforestation programs can be a severe threat for the conservation of naturally open ecosystems, like gypsum soils (Bond *et al.*, 2019; Silveira *et al.*, 2020; Palacio, 2022). Tree plantation implies ploughing, altering the soil profile and destroying BSCs. It also involves the plantation of tree species, often exotic, which may out-compete shade-intolerant gypsum plants. It is, hence, urgent to understand the differences between naturally open areas and those that are truly degraded and require afforestation (Bond *et al.*, 2019; Silveira *et al.*, 2020), so that climate change mitigation policies do not interfere with the conservation of unique ecosystems like gypsum soils (Palacio, 2022).

Conclusions

Gypsum soils are widespread extreme environments that host unique ecosystems of global conservation concern. Despite being open landscapes with low plant cover, these ecosystems harbor remarkable arrays of specialized plant, fungi and cryptogam taxa. These species show unique eco-physiological mechanisms to cope with the extreme conditions typical of gypsum environments. Plants specialized to gypsum soils accumulate large amounts of Ca, S and Mg across their tissues through compartmentalization inside the cell vacuole, and detoxification with different compounds. Gypsum plants show also remarkable strategies to obtain water, including the use of gypsum crystallization water. Notwithstanding the relevance of gypsum ecosystems, these habitats are severely threatened across the world. Particularly because they are often perceived as “degraded” ecosystems of low natural value. There is, consequently, a pressing need to make different sectors of the society aware of the huge ecological value of gypsum ecosystems worldwide. Only then, will the conservation of these unique habitats and the remarkable biodiversity they host be guaranteed.

Acknowledgements

Andreu Cera provided useful comments to an earlier version of this manuscript. SP greatly acknowledges funding from Fundación San Valero as part of the Research Prize from the Royal Sciences Academy of Zaragoza. Her research was also funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Project H2020-MSCA-RISE-GYPWORLD GA No. 777803), the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN, PID2019-111159GB-C31), the Spanish Ministry of Economy and competitiveness (MINECO, CGL2015-71360-P) and CSIC (projects: I-LINK1110, I-COOPB20231, I-COOPB20464, COOPB22018 and 202230I206).

References

- Akhani, H. 2015. Iran's environment under siege. *Science* 350:392.
- Ballesteros, M., E. M. Cañadas, A. Foronda, E. Fernández-Ondoño, J. Peñas, and J. Lorite. 2012. Vegetation recovery of gypsum quarries: Short-term sowing response to different soil treatments. *Applied Vegetation Science* 15:187-197.
- Ballesteros, M., E. M. Cañadas, A. Foronda, J. Peñas, F. Valle, and J. Lorite. 2014. Central role of bedding materials for gypsum-quarry restoration: An experimental planting of gypsophile species. *Ecological Engineering* 70:470-476.
- Belnap, J., B. Weber, and B. Büdel. 2016. Biological Soil Crusts as an Organizing Principle in Drylands. Pages 3-13 in B. Weber, B. Büdel, and J. Belnap, editors. *Biological Soil Crusts: An Organizing Principle in Drylands*. Springer International Publishing, Cham.
- Berstein, R. A. 1979. Schedules of foraging activity in species of ants. *Journal of Animal Ecology* 48:921-930.
- Blanco-Sánchez, M., M. Ramos-Muñoz, B. Pías, J. A. Ramírez-Valiente, L. Díaz-Guerra, A. Escudero, and S. Matesanz. 2022. Natural selection favours drought escape and an acquisitive resource-use strategy in semi-arid Mediterranean shrubs. *Functional Ecology* 36:2289-2302.
- Bock, E. 1962. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25° C, 30° C, 40° C, and 50° C. *Canadian Journal of Chemistry* 39:1746-1751.

- Bond, W. J., N. Stevens, G. F. Midgley, and C. E. R. Lehmann. 2019. The Trouble with Trees: Afforestation Plans for Africa. *Trends in Ecology & Evolution* 34:963-965.
- Bowker, M. A., J. Belnap, V. Bala Chaudhary, and N. C. Johnson. 2008. Revisiting classic water erosion models in drylands: The strong impact of biological soil crusts. *Soil Science Society of America* 40:2309-2316.
- Bowker, M. A., F. T. Maestre, and R. L. Mau. 2013. Diversity and Patch-Size Distributions of Biological Soil Crusts Regulate Dryland Ecosystem Multifunctionality. *Ecosystems* 16:923-933.
- Boyd, R. S., N. Krell, and N. Rajakaruna. 2016. Extreme Environments. D. Gibson, *Oxford Bibliographies in Ecology*:1-28.
- Braun-Blanquet, J., and O. Bolòs. 1957. Les groupements végétaux du Bassin Moyen de l'Ebre et leur dynamisme. *Anales de la Estación Experimental de Aula Dei* 5:1-266.
- Bridges, E. M., and C. P. Burnham. 1980. Soils of the state of Bahrain. *Journal of Soil Science* 31:689-707.
- Bueno, S., A. Rudov, F. Pérez-García, M. J. Moore, M. H. Flores, H. Ochoterena, J. F. Mota, P. Tejero, L. Kurt, G. A. Lazkov, M. N. Lyons, E. Ozdeniz, A. V. Pavlenko, A. Prina, K. Shaltout, K. F. Shomurodov, S. Siebert, M. Thulin, H. Akhiani, A. Cera, G. Chrysostomou, A. Escudero, F. Martínez-Hernández, F. Memariani, A. Mendoza-Fernández, E. Merlo, C. M. Musarella, E. Salmerón-Sánchez, G. Spampinato, I. Vogiatziakis, and S. Palacio. 2022. Global assessment of the conservation status of gypsum plants. In *3rd International GYPWORLD Workshop Abstract Book*, Almeria, Spain.
- Carbone, M., P. Ballirano, and R. Caminiti. 2008. Kinetics of gypsum dehydration at reduced pressure: An energy dispersive x-ray diffraction study. *European Journal of Mineralogy* 20:621-627.
- Casby-Horton, S., J. Herrero, and N. A. Rolong. 2015. Chapter Four - Gypsum Soils—Their Morphology, Classification, Function, and Landscapes. Pages 231-290 in D. L. Sparks, editor. *Advances in Agronomy*. Academic Press.
- Cera, A., E. Duplat, G. Montserrat-Martí, A. Gómez-Bolea, S. Rodríguez-Echeverría, and S. Palacio. 2021a. Seasonal variation in AMF colonisation, soil and plant nutrient content in gypsum specialist and generalist species growing in P-poor soils. *Plant and soil* 468:509-524.

- Cera, A., G. Montserrat-Martí, J. P. Ferrio, R. Drenovsky, and S. Palacio. 2021b. Gypsum-exclusive plants accumulate more leaf S than non-exclusive species both in and off gypsum. *Environmental and experimental botany* 182:104294.
- Cera, A., G. Montserrat-Martí, A. L. Luzuriaga, Y. Pueyo, and S. Palacio. 2022a. Plant affinity to extreme soils and foliar sulphur mediate species-specific responses to sheep grazing in gypsum systems. *Plant Ecology & Diversity* 15:253-263.
- Cera, A., G. Montserrat-Martí, A. L. Luzuriaga, Y. Pueyo, and S. Palacio. 2022b. When disturbances favour species adapted to stressful soils: grazing may benefit soil specialists in gypsum plant communities. *PeerJ* 10:e14222.
- Cera, A., G. Montserrat-Martí, R. E. Drenovsky, A. Ourry, S. Brunel-Muguet, and S. Palacio. 2022c. Gypsum endemics accumulate excess nutrients in leaves as a potential constitutive strategy to grow in grazed extreme soils. *Physiologia Plantarum* 174:e13738.
- Cera, A., Verdugo-Escamilla, C., Marín, J., Arbeloa, A., Palacio, S. (In prep. for *New Phytologist*) Calcium sulphate biomineralisation in leaves is a methodological artefact.
- Cera Rull, A. 2021. The ecological significance of nutritional strategies in gypsum plant communities.
- Davidian, J.-C., and S. Kopriva. 2010. Regulation of Sulfate Uptake and Assimilation – the Same or Not the Same? *Molecular Plant* 3:314-325.
- de la Puente, L., J. Pedro Ferrio, and S. Palacio. 2021. Disentangling water sources in a gypsum plant community. Gypsum crystallization water is a key source of water for shallow-rooted plants. *Annals of botany* 129:87-100.
- de la Puente, L., A. Rudov, S. Palacio, A. Sharifi, J. I. Querejeta, J. P. Ferrio, and H. Akhiani. Submitted. Ecohydrological niche segregation among desert shrubs in a gypsum-calcareous formation (NW Iran). *Plant Ecology and Diversity*.
- Doi, H., and E. Kikuchi. 2009. Conservation and research in extreme environments. *Frontiers in Ecology and the Environment* 7:239-239.
- Ernst, W. H. O. 1990. Ecological aspects of sulfur metabolism. Pages 131–144 in H. Rennenberg and C. Brunold, editors. *Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants*. SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands.
- Ernst, W. H. O. 1998. Sulfur metabolism in higher plants: potential for phytoremediation. *Biodegradation* 9:311-318.

- Escudero, A., S. Palacio, F. T. Maestre, and A. L. Luzuriaga. 2015. Plant life on gypsum: an overview of its multiple facets. *Biological Reviews* 90:1-18.
- Eswaran, H., and Z. T. Gong. 1991. Properties, Genesis, Classification, and Distribution of Soils with Gypsum. Pages 89-119 in W. D. Nettleton, editor. Occurrence, characteristics, and genesis of carbonate, gypsum, and silica accumulations in soils. *Soil Science Society of America*, Madison.
- European Community. 1992. *Council Directive 92/43/EEC of 21 May 1992 on the Conservation of Natural Habitats and of Wild Fauna and Flora*. European Community, Brussels, Belgium.
- FAO, editor. 1990. *Management of Gypsiferous Soils. Soil Resources, Management and Conservation Service*. FAO Land and Water Development Division, Rome.
- Flores Olvera, H., M. J. Moore, N. A. Douglas, and H. Ochoterena. 2018. Gypsum ecosystems as biodiversity hotspots: The case of North America. Page 28 in *Abstract book: 1st Gypsum Ecosystem Research Conference: Gypsum ecosystems as biodiversity hotspots*, Ankara.
- Freyer, D., and W. Voigt. 2003. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts. *Monatshefte Fur Chemie* 134:693-719.
- Grande López, R., E. Hernández Xolocotzi, N. Aguilera Herrera, and J. Boulaine. 1967. Morfología y génesis de suelos yesíferos de Matehuala, S.L.P. *Agrociencia* 1:130-146.
- Guerrero Campo, J., F. Alberto, M. Maestro Martínez, J. Hodgson, and G. Montserrat Martí. 1999. Plant community patterns in a gypsum area of NE Spain. II.- Effects of ion washing on topographic distribution of vegetation. *Journal of arid environments* 41:411-419.
- Hawkesford, M., W. Horst, T. Kichey, H. Lambers, J. Schjoerring, I. S. Møller, and P. White. 2012. Chapter 6 - Functions of Macronutrients. Pages 135-189 in P. Marschner, editor. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants* (Third Edition). Academic Press, San Diego.
- Hayes, P. E., P. L. Clode, C. Guilherme Pereira, and H. Lambers. 2019. Calcium modulates leaf cell-specific phosphorus allocation in Proteaceae from south-western Australia. *Journal of Experimental Botany* 70:3995-4009.
- Herrero, J., and J. Porta. 2000. The terminology and the concepts of gypsum-rich soils. *Geoderma* 96:47-61.
- Huang, W., E. Ertekin, T. Wang, L. Cruz, M. Dailey, J. DiRuggiero, and D. Kisailus. 2020. Mechanism of water extraction from gypsum rock by desert colonizing microorganisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117:10681-10687.

- IPCC. 2014. *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Kinzel, H. 1989. Calcium in the Vacuoles and Cell Walls of Plant Tissue. *Flora* 182:99-125.
- Lambers, H., F. S. Chapin, and T. L. Pons. 2008. *Plant physiological ecology*. Springer.
- Langevin, Y., F. Poulet, J. P. Bibring, and B. Gondet. 2005. Sulfates in the north polar region of Mars detected by OMEGA/Mars express. *Science* 307:1584-1586.
- Lux, A., J. Kohanová, and P. J. White. 2021. The secrets of calcicole species revealed. *Journal of Experimental Botany* 72:968-970.
- Luzuriaga, A. L., P. Ferrandis, J. Flores, and A. Escudero. 2020. Effect of aridity on species assembly in gypsum drylands: a response mediated by the soil affinity of species. *AoB PLANTS* 12.
- Matesanz, S., A. Escudero, and F. Valladares. 2009. Impact of three global change drivers on a mediterranean shrub. *Ecology* 90:2609-2621.
- Meyer, S. E. 1986. The ecology of gypsophile endemism in the Eastern Mojave desert. *Ecology* 67:1303-1313.
- Moore, M. J., J. F. Mota, N. A. Douglas, H. Flores Olvera, and H. Ochoterena. 2014. The Ecology, Assembly, and Evolution of Gypsophilic Floras. Pages 97-128 in N. Rajakaruna, R. Boyd, and T. Harris, editors. *Plant Ecology and Evolution in Harsh Environments*. Nova Science Publishers, Hauppauge, NY.
- Mota, J. F., P. Sánchez-Gómez, and J. S. Guirado, editors. 2011. Diversidad vegetal de las yeseras ibéricas. *El reto de los archipiélagos edáficos para la biología de la conservación*. ADIF- Mediterráneo Asesores Consultores, Almería.
- Mota, J. F., A. J. Sola, M. L. Jiménez-Sánchez, F. Pérez-García, and M. E. Merlo. 2004. Gypsicolous flora, conservation and restoration of quarries in the southeast of the Iberian Peninsula. *Biodiversity and Conservation* 13:1797-1808.
- Muller, C. T., M. J. Moore, Z. Feder, H. Tiley, and R. E. Drenovsky. 2017. Phylogenetic patterns of foliar mineral nutrient accumulation among gypsophiles and their relatives in the chihuahuan desert. *American Journal of Botany* 104:1442-1450.

Nakata, P. A. 2003. Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants. *Plant Science* 164:901-909.

Palacio, S. 2022. En defensa de los ecosistemas abiertos. *Ecologista* 111:34-36.

Palacio, S., M. Aitkenhead, A. Escudero, G. Montserrat-Martí, M. Maestro, and A. H. J. Robertson. 2014a. Gypsophile chemistry unveiled: Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy provides new insight into plant adaptations to gypsum soils. *PLoS ONE* 9:e107285.

Palacio, S., J. Azorín, G. Montserrat-Martí, and J. P. Ferrio. 2014b. The crystallization water of gypsum rocks is a relevant water source for plants. *Nature Communications* 5:4660.

Palacio, S., A. Cera, A. Escudero, A. L. Luzuriaga, A. M. Sánchez, J. F. Mota, M. Pérez-Serrano Serrano, M. E. Merlo, F. Martínez-Hernández, and E. Salmerón-Sánchez. 2022. Recent and ancient evolutionary events shaped plant elemental composition of edaphic endemics: a phylogeny-wide analysis of Iberian gypsum plants. *New Phytologist* 235:2406-2423.

Palacio, S., A. Escudero, G. Montserrat-Martí, M. Maestro, R. Milla, and M. J. Albert. 2007. Plants living on gypsum: beyond the specialist model. *Annals of botany* 99:333-343.

Palacio, S., D. Johnson, A. Escudero, and G. Montserrat-Martí. 2012. Root colonisation by AM fungi differs between gypsum specialist and non-specialist plants: Links to the gypsophile behaviour. *Journal of arid environments* 76:128-132.

Palacio, S., G. Montserrat Martí, and J. P. Ferrio. 2017. Water use segregation among plants with contrasting root depth and distribution along gypsum hills. *Journal of Vegetation Science* 28:1107-1117.

Pérez-García, F. J., H. Akhiani, R. F. Parsons, J. L. Silcock, L. Kurt, E. Özdeniz, G. Spampinato, C. M. Musarella, E. Salmerón-Sánchez, F. Sola, M. E. Merlo, F. Martínez-Hernández, A. J. Mendoza-Fernández, J. A. Garrido-Becerra, and J. F. Mota. 2018. A first inventory of gypsum flora in the palearctic and Australia. *Mediterranean Botany* 39:35-49.

Pérez-García, F. J., F. Martínez-Hernández, A. J. Mendoza-Fernández, M. E. Merlo, F. Sola, E. Salmerón-Sánchez, J. A. Garrido-Becerra, and J. F. Mota. 2017. Towards a global checklist of the world gypsophytes: a qualitative approach. *Plant Sociology* 54:61-76.

Pías, B., S. Matesanz, A. Herrero, T. E. Gimeno, A. Escudero, and F. Valladares. 2010. Trans-generational effects of three global change drivers on an endemic Mediterranean plant. *Oikos* 119:1435-1444.

M. Prieto, URJC, Personal Communication.

- Querejeta, J. I., W. Ren, and I. Prieto. 2021. Vertical decoupling of soil nutrients and water under climate warming reduces plant cumulative nutrient uptake, water-use efficiency and productivity. *New Phytologist* 230:1378-1393.
- Rabizadeh, T., T. M. Stawski, D. J. Morgan, C. L. Peacock, and L. G. Benning. 2017. The Effects of Inorganic Additives on the Nucleation and Growth Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate Crystals. *Crystal Growth & Design* 17:582-589.
- Rennenberg, H. 1984. The Fate of Excess Sulfur in Higher Plants. *Annual Review of Plant Physiology* 35:121-153.
- Romao, R. L., and A. Escudero. 2005. Gypsum physical soil crusts and the existence of gypsophytes in semi-arid central Spain. *Plant Ecology* 181:127-137.
- Ruiz, J. M., I. López-Cantarero, R. M. Rivero, and L. Romero. 2003. Sulphur phytoaccumulation in plant species characteristic of gypsiferous soils. *International Journal of Phytoremediation* 5:203-210.
- Sánchez, A. M., A. M. Peralta, A. L. Luzuriaga, M. Prieto, and A. Escudero. 2022. Climate change and biocrust disturbance synergistically decreased taxonomic, functional and phylogenetic diversity in annual communities on gypsiferous soils. *Oikos* 2022:e08809.
- Sattelmacher, B. 2001. The apoplast and its significance for plant mineral nutrition. *New Phytologist* 149:167-192.
- Siebert, S. J., A. L. Luzuriaga, G. Maggs-Kölling, E. Marais, S. Matesanz, S. Palacio, Y. Pueyo, N. Rajakaruna, A. M. Sánchez, and S. Claassens. Submitted. GYPWORLD Africa: Setting an agenda for gypsum ecosystem research in southern Africa. *South African Journal of Botany*.
- Silveira, F. A. O., A. J. Arruda, W. Bond, G. Durigan, A. Fidelis, K. Kirkman, R. S. Oliveira, G. E. Overbeck, J. B. B. Sansevero, F. Siebert, S. J. Siebert, T. P. Young, and E. Buisson. 2020. Myth-busting tropical grassy biome restoration. *Restoration Ecology* 28:1067-1073.
- Tuominen, L. K., R. Reicholf, M. Morcio, A. Quinones, M. J. Moore, S. Palacio, and R. E. Drenovsky. 2019. Adaptation or plasticity? Glucosinolate accumulation in gypsum endemic Brassicaceae across edaphic conditions. In *ESA Annual Meeting*, Louisville.
- Verboom, G. A., W. D. Stock, and M. D. Cramer. 2017. Specialization to extremely low-nutrient soils limits the nutritional adaptability of plant lineages. *The American Naturalist* 189:684-699.
- Watson, A. 1979. Gypsum crusts in deserts. *Journal of arid environments* 2:3-20.
- White, P. J., and M. R. Broadley. 2003. Calcium in Plants. *Annals of botany* 92:487-511.

Xu, T., J. Niu, and Z. Jiang. 2022. Sensing Mechanisms: Calcium Signaling Mediated Abiotic Stress in Plants. *Frontiers in Plant Science* 13.

Cascadas catalíticas en síntesis quiral

Juan Mangas-Sánchez

Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSIC)

Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España

Fundación Aragonesa para la Investigación y el Desarrollo (ARAID)

Avda. de Ranillas, 1-D, planta 2^a, oficina b. 50018 Zaragoza (España)

`juan.mangas@unizar.es`

Premio a la Investigación de la Academia 2022. Sección de Químicas

Abstract

Cascade processes combine several consecutive synthetic steps in the same reaction vessel that allow for the rapid construction of synthetic complexity in a straightforward manner. The design of multi (chemo)enzymatic cascades to build novel synthetic routes towards high-value chemicals constitutes an interesting approach to reducing the environmental toll of chemical processes. Over the past two decades, advances in the discovery of new enzymes as well as the development of chemocatalysts able to work under mild reaction conditions have expanded the operational space for the different catalytic worlds to work cooperatively. This special article presents a summary of our contributions to this area.

Introducción

La transición hacia una sociedad más sostenible implica una transformación sustancial de muchos aspectos que afectan a nuestra vida cotidiana. La industria química tiene un impacto muy significativo en nuestra sociedad ya que es la responsable de la fabricación de una

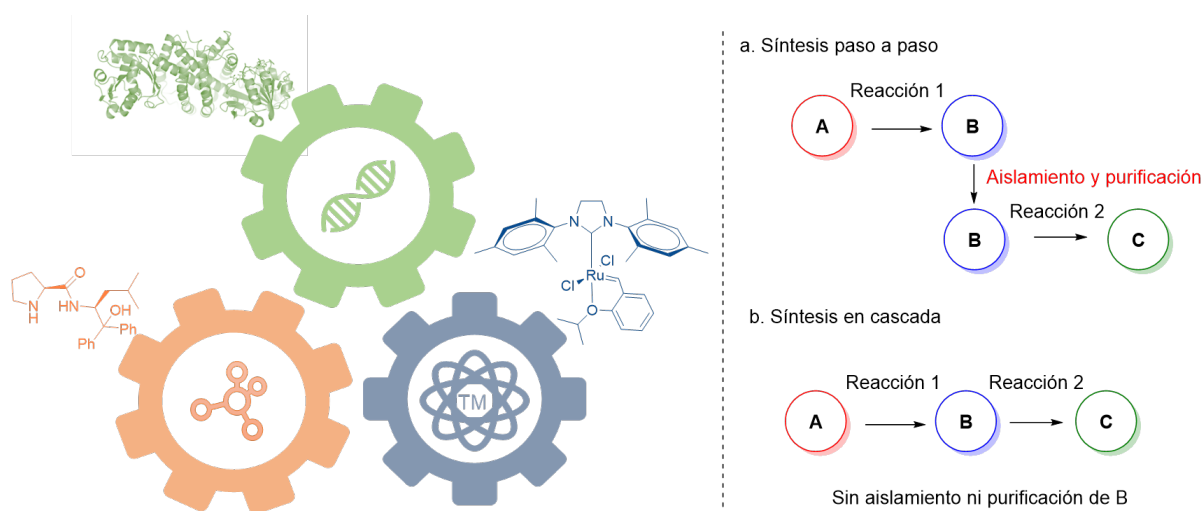
gran cantidad de productos diferentes que usamos a diario como fármacos, agroquímicos, plásticos o cosméticos. Es también un sector clave en la economía de la UE y de España tanto en volumen de mercado como en generación de empleo, en donde representa el 5,4 % del PIB y el 3,7% de la población asalariada. El sector tiene la ambición de alcanzar la neutralidad de emisiones de carbono para 2050 y para ello es necesario un completo rediseño del sector tanto de materias primas como de los métodos de transformación de éstas en los productos finales. En este último apartado, la catálisis será un elemento clave para alcanzar estos objetivos. Todas las reacciones químicas requieren energía. Un catalizador es una sustancia que facilita que una determinada reacción química tenga lugar rebajando la energía necesaria para que se produzca por lo que, en muchas ocasiones, hace que estos procesos se lleven a cabo bajo condiciones de reacción más suaves. La catálisis tiene un impacto socioeconómico en nuestra sociedad enorme. Tecnologías esenciales como el proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco, fundamental para la síntesis de fertilizantes, o la polimerización de Ziegler-Natta para la preparación de plásticos como el polietileno, son posibles gracias a catalizadores. Tal es la importancia que aproximadamente el 90 % de los procesos químicos industriales usan catálisis, y el 35 % del PIB mundial depende de procesos catalíticos.¹

Tradicionalmente, los catalizadores se dividen en tres grupos atendiendo a su naturaleza.

- 1) Catalizadores metálicos. Son especies compuestas por metales de transición. Debido a su estructura electrónica tienen una gran capacidad para activar enlaces y acelerar procesos químicos.
- 2) Organocatalizadores. Pequeñas moléculas orgánicas derivadas de, por ejemplo, aminoácidos u otros productos naturales capaces de activar moléculas mediante diversos mecanismos.
- 3) Enzimas. Proteínas cuya función es catalizar reacciones químicas en la naturaleza.²

Por otra parte, los procesos en cascada son aquellos en los que el producto de una reacción es el material de partida para la siguiente, sin necesidad de aislar o purificar los intermedios. Los organismos vivos han evolucionado para utilizar esta estrategia dentro de sus complicadas redes metabólicas para la generación de una diversidad de productos químicos enorme. Inspirados por la Naturaleza,³ los químicos orgánicos sintéticos han empezado a

usar este tipo de sistemas en el diseño de rutas sintéticas ya que presentan una serie de ventajas frente a la estrategia tradicional de síntesis por pasos. Por un lado, como no es necesaria la purificación y el aislamiento de los intermedios, se reducen significativamente el tanto el tiempo total del proceso como la generación de residuos, ya que la purificación de productos químicos generalmente lleva asociada el uso de grandes cantidades de disolvente.⁴⁻⁷ Al reducir el número de operaciones, los rendimientos globales también aumentan. En ocasiones, existe la posibilidad de que los intermedios de reacción presenten problemas de estabilidad o toxicidad por lo que el desarrollo de estrategias que permitan su conversión rápida en otros productos hace que se obtengan mayores rendimientos. Además, algunos procesos catalíticos presentan problemas de equilibrio y de inhibición por acumulación de sustrato o producto –especialmente los enzimáticos. Al acoplar reacciones en cascada en el mismo matraz, estos problemas se mitigan.



Esquema 1: Izquierda: Diferentes tipos de catalizadores, estructura de la imino reductasa de *Ajellomyces dermatitidis* (enzima, verde), catalizador de Grubbs (metal de transición, azul), catalizador de Singh (organocatalizador, naranja). Derecha: diferencias entre procesos sintéticos paso a paso (a) y en cascada (b). Muchos de estos catalizadores, además de acelerar o permitir transformaciones químicas, lo hacen además de forma asimétrica, es decir, permite el acceso a productos quirales. La quiralidad es una propiedad que presentan algunos objetos cuando no son superponibles con su imagen especular, como ocurre con moléculas que presentan un carbono con hibridación sp^3 unido a cuatro sustituyentes diferentes. La síntesis de compuestos químicos quirales es de especial relevancia en industrias como la industria farmacéutica, ya que más de la mitad de los fármacos que se comercializan poseen al menos un carbono de este tipo.⁸ La impor-

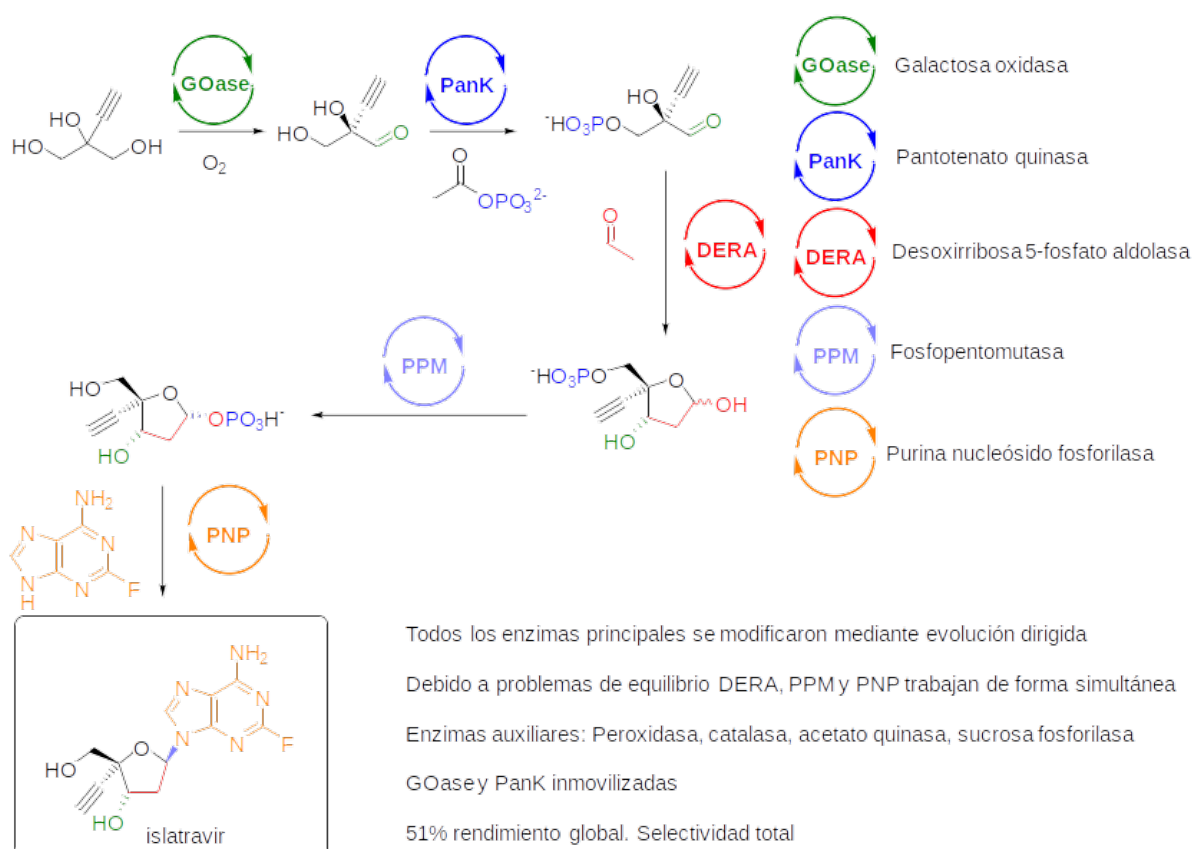
tancia reside en que, aunque tengan la misma estructura química, muchos enantiómeros muestran diferencias en actividad terapéutica, toxicología, farmacocinética, metabolismo, etc., por lo que su preparación de forma pura es de gran importancia.

En esta revisión, se presentan ejemplos de la combinación de diferentes procesos catalíticos en cascada para la preparación de compuestos quirales, muchos de ellos de alto interés en distintos sectores de la industria química, bajo condiciones de reacción sostenibles que han sido desarrolladas en nuestros grupos de investigación en la última década.

Cascadas multienzimáticas

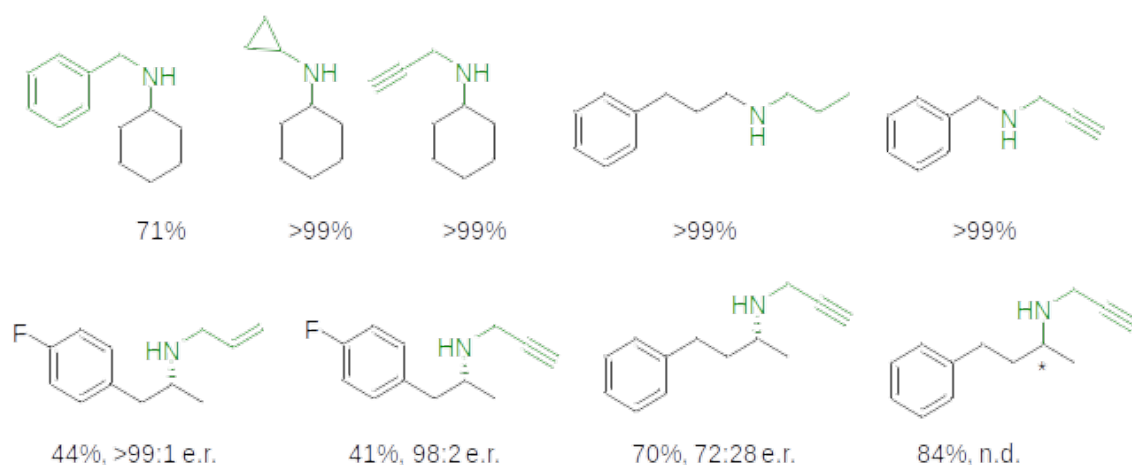
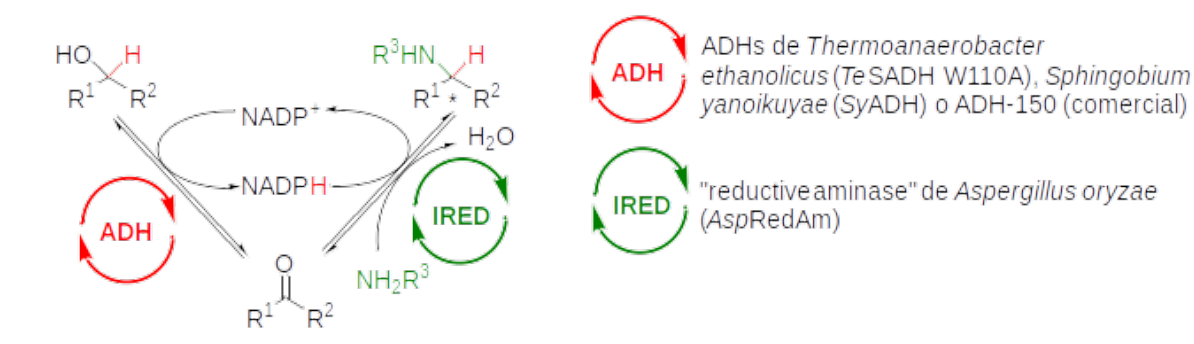
En las últimas dos décadas, los químicos sintéticos hemos intentado adaptar las complejas rutas metabólicas existentes en la naturaleza al laboratorio para aplicarlas en procesos químicos de interés combinando diferentes biocatalizadores de forma sucesiva.⁷ Estos procesos son relativamente sencillos de armonizar ya que los enzimas suelen trabajar bajo condiciones de reacción muy similares en cuanto al medio de reacción (acuoso alrededor de pH 7) como de temperatura o presión. Además, los enzimas suelen ser altamente selectivos por lo que problemas de reactividad cruzada y, por tanto, aparición de productos no deseados, suelen ser poco habituales. La construcción de cascadas multienzimáticas ha sido, y sigue siendo, objeto intenso de estudio debido principalmente al continuo descubrimiento de nuevos enzimas con aplicación en química sintética. Estas cascadas no sólo se han limitado a ejemplos de prueba de concepto, sino que también han sido aplicadas a gran escala para la preparación de productos de interés industrial. Recientemente, científicos de Merck & Co. han desarrollado una nueva síntesis para preparar el fármaco islatravir, en estudios para el tratamiento del VIH, mediante un proceso en cascada en donde se combinaron cinco enzimas de forma consecutiva para obtener el producto final con un rendimiento del 51 % (Esquema 2).⁹

En este contexto, una de las líneas de investigación principales desarrolladas en los últimos años por nuestro equipo ha sido el descubrimiento y desarrollo de nuevos biocatalizadores para llevar a cabo reacciones de reducción asimétrica de iminas (bien como imina preformada o via aminación reductora).¹⁰⁻¹⁵ Utilizando diferentes métodos para el descubrimiento



Esquema 2: Cascada multienzimática desarrollada por científicos de Merck & Co. para la preparación de islatravir.

de enzimas, hemos conseguido construir una colección de biocatalizadores muy diversa capaz de promover estas reacciones sobre un abanico de sustratos notablemente amplio en medios acuosos y bajo condiciones de reacción suaves. Esto nos ha permitido combinar estos enzimas, denominados imino reductasas (IREDs), con otros biocatalizadores para la preparación de diferentes familias de compuestos de forma asimétrica. Uno de los primeros ejemplos en los que aplicamos esta estrategia fue en la alquilación de aminas primarias con alcoholes combinando IREDs y alcohol deshidrogenasas (ADHs) mediante un sistema redox neutral o *hydrogen-borrowing* (Esquema 3). Inicialmente, el alcohol es oxidado por una ADH para obtener el correspondiente aldehído o cetona cediendo un hidruro al cofactor de nicotinamida. En un segundo paso, la IRED cataliza la aminación reductora entre la amina de interés y el compuesto carbonílico, abstrayendo el hidruro del cofactor de nicotinamida y liberándose agua como único subproducto.¹⁶

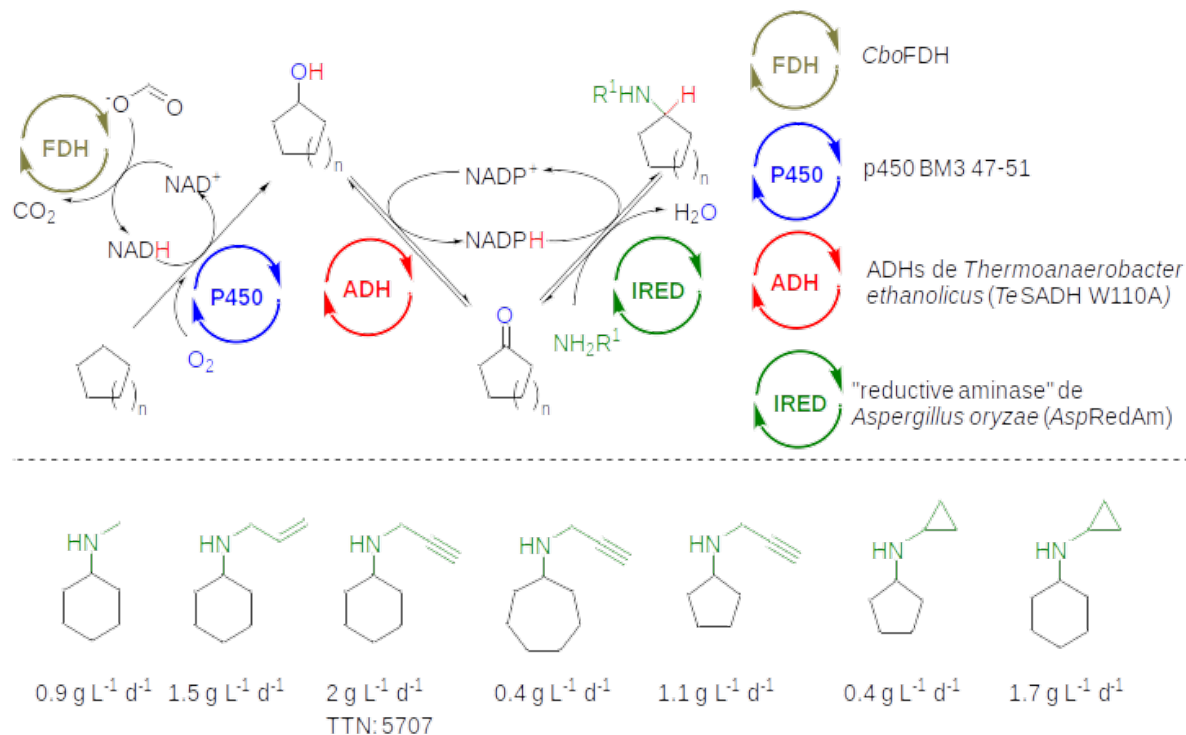


Esquema 3: Cascada *hydrogen-borrowing* para la alquilación de aminas con alcoholes combinando alcohol deshidrogenasas e imino reductasas. Conversiones y excesos enantioméricos determinadas mediante cromatografía de gases.

Este sistema lo aplicamos a alcoholes primarios y secundarios obteniendo las aminas secundarias de interés con rendimientos entre moderados y excelentes (41-99 %). Cabe destacar los elevados excesos enantioméricos obtenidos en el caso de los derivados de anfetamina, productos de gran interés en la industria farmacéutica.

Una vez desarrollada esta cascada, decidimos adaptar el sistema para la aminación de enlaces C–H no activados en cicloalcanos.¹⁷ Para ello, utilizamos un citocromo P450 (P450 BM3 R47L/Y51F) para la hidroxilación de cicloalcanos generando los correspondientes alcoholes secundarios. Este enzima contiene dos mutaciones (R47L/Y51F) que previamente mostraron aumentar la afinidad por el ciclohexano.¹⁸ Ya que el citocromo utiliza cofactores de nicotinamida, insertamos dos mutaciones adicionales (R966D y W1046S) para incre-

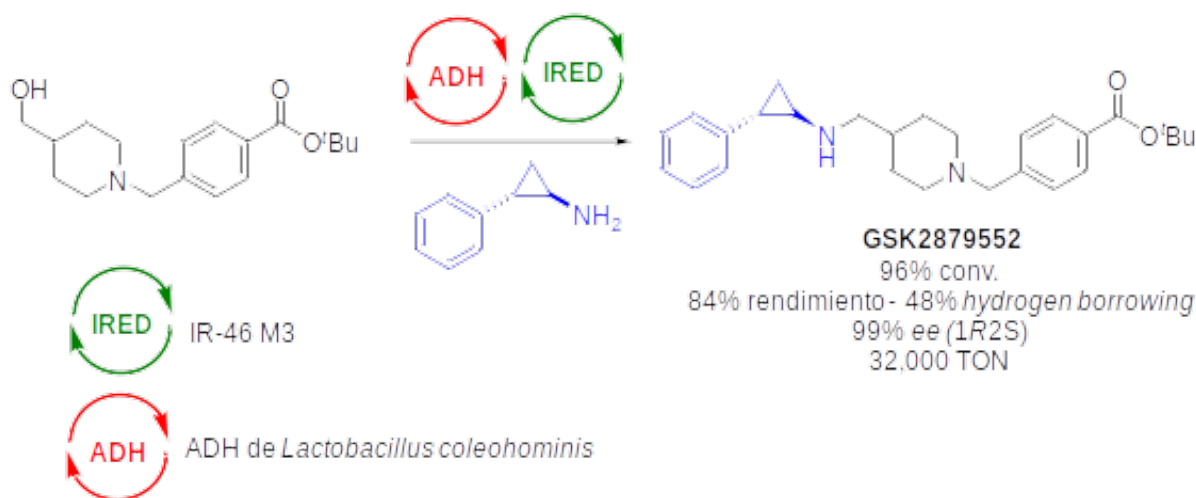
mentar la preferencia de éste por NADH en vez de NADPH, desacoplando de esta forma el paso de hidroxilación del sistema *hydrogen-borrowing*, por lo que se evita la competición por equivalentes de hidruro.



Esquema 4: Funcionalización de cicloalcanos mediante cascada multienzimática combinando monooxigenasas, alcohol deshidrogenasas e imino reductasas. Rendimientos calculados sobre la acumulación del producto en el medio de reacción tras 24h medidas por cromatografía de gases.

El potencial de estos sistemas multienzimáticos para la preparación de productos de interés industrial ha sido demostrado recientemente por investigadores de la farmacéutica de GlaxoSmithKline.¹⁹ Usando como punto de partida una IRED de su propia colección, obtuvieron una variante que permitió la síntesis del principio activo GSK2879552 que se encuentra en estudios para su uso en el tratamiento de la leucemia. Tras varias rondas de evolución dirigida en donde se optimizaron diferentes parámetros como la actividad y la estabilidad del enzima a $\text{pH} < 5$, obtuvieron un biocatalizador, IR-46 M3, que presenta un rendimiento 38000 veces superior a la del enzima nativo, permitiendo de esta forma la síntesis del fármaco a escala industrial (esquema 5). El enzima es capaz de usar selectivamente el enantiómero (1R,2S) de la amina por lo que no es necesario llevar a cabo un proceso previo de resolución cinética del sustrato. Debido a la inestabilidad del aldehído intermedio, decidieron desarrollar un proceso *hydrogen-borrowing* combinando con la ADH

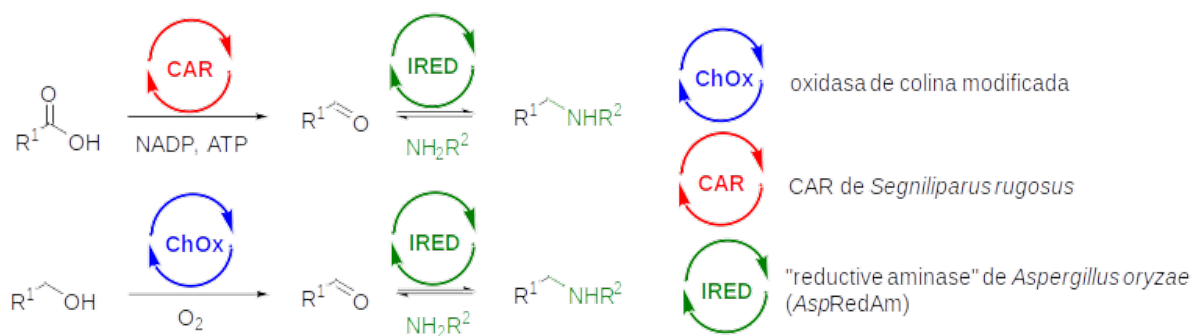
de *Lactobacillus coleohominis*, obteniendo el fármaco con un 48 % de rendimiento en forma enantiopura. El proceso original consiste en la oxidación aeróbica del alcohol catalizada por Cu (I) seguido de una aminación reductora convencional que requiere la resolución cinética previa de la amina y el uso de borohidruro de sodio en cantidades estequiométricas. El proceso final presenta una reducción en la huella de carbono de aproximadamente 7 veces con respecto al proceso original. Pese a que la estrategia es menos eficiente que la reacción desde el compuesto carbonílico, este proceso representa el primer ejemplo de cascada *hydrogen borrowing* a gran escala.



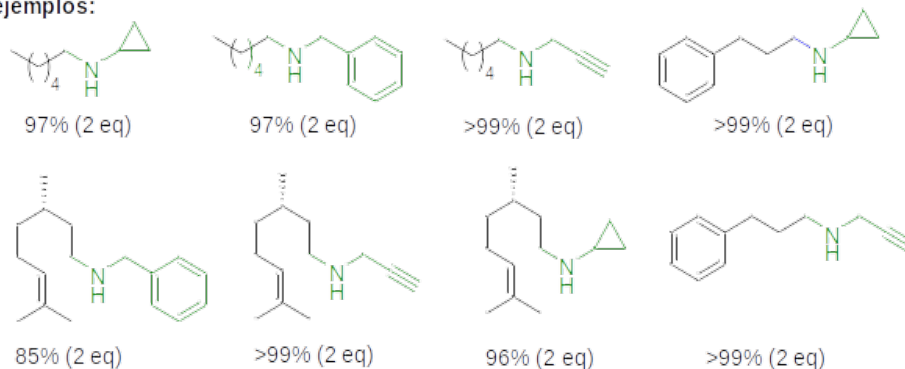
Esquema 5: Preparación a escala del ingrediente farmacéutico activo GSK2879552 mediante una estrategia *hydrogen borrowing* usando una variante de una imino reductasa modificada mediante evolución dirigida. A pesar de que es un sistema elegante para la preparación de aminas quirales a partir de alcoholes o alcanos, el uso de altas concentraciones de amina de partida para desplazar el equilibrio hace que para la mayoría de los procesos a escala industrial esta estrategia presente serias limitaciones. Por esta razón decidimos explorar otros sistemas multienzimáticos que nos permitieran realizar la misma transformación de manera más eficiente. Para ello utilizamos, por una parte, una alcohol oxidasa (AOx) para la generación de los compuestos carbonílicos a partir de alcoholes a través de una oxidación aeróbica irreversible. Mientras que las ADHs catalizan la oxidación de alcoholes mediante transferencia de hidruro, las oxidasas catalizan la oxidación aeróbica en donde el oxígeno ambiental oxida al cofactor (generalmente una flavina) generándose peróxido de hidrógeno, y el cofactor oxida al sustrato, regenerándose de esta forma. El resultado global es la oxidación aeróbica irreversible que hace que, generalmente, los problemas relacionados por el equilibrio desaparezcan. Por

otra parte, las reductasas de ácido carboxílico (CARs) catalizan la reducción irreversible de ácidos carboxílicos a aldehídos a través de un mecanismo que involucra la activación del ácido carboxílico mediante adenilación seguida de la formación de un tioéster que es finalmente reducido al aldehído final usando un equivalente de cofactor de nicotinamida.²⁰ Este mecanismo hace que la reacción sea irreversible. Con todo esto, decidimos combinar la CAR de *Segniliparus rugosus* con AspRedAm para desarrollar un nuevo método de aminación reductora de ácidos carboxílicos bajo condiciones de reacción sostenibles (esquema 6). Hasta ese momento, estos procesos habían sido desarrollados por el grupo de Beller empleando catalizadores de Ru, H₂ y altas temperaturas (160°C),^{21,22} y por Fu y colaboradores empleando especies de boro, también a altas temperaturas.²³ De esta forma fuimos capaces de obtener diferentes aminas secundarias con rendimientos entre moderados y buenos (49-74 %) usando entre 0.8-4 equivalentes de la amina (frente al exceso de 50 equivalentes necesario en la cascada *hydrogen-borrowing*), lo que supone una mejora sustancial de cara a la potencial aplicación industrial de estos procesos. La cascada se lleva a cabo a 30°C, sin necesidad de usar altas presiones de H₂ y en condiciones acuosas. Además, el tratamiento y aislamiento del producto final es muy sencillo, con lo que el proceso total es mucho más sostenible que otros desarrollados hasta la fecha. Como limitación de este proceso cabe destacar que no es posible obtener aminas quirales al ser eniminas los intermedios de reacción.

Finalmente, decidimos explorar otra cascada multienzimática para la preparación de heterociclos nitrogenados quirales como las pirrolidinas y las piperidinas, estructuras que se encuentran en numerosos productos químicos de importancia industrial.²⁴ Para ello, desarrollamos una nueva estrategia para la síntesis asimétrica de estos compuestos con dos centros estereogénicos combinando IREDs con enoato reductasas (EREDs). Las EREDs son enzimas capaces de reducir dobles enlaces conjugados en sistemas α, β -insaturados y han sido ampliamente usados para la reducción asimétrica de alquenos activados con grupos electrón atractores como ésteres, cetonas o grupos nitro.²⁵ También son enzimas con la habilidad de reducir eniminas a través de la conformación abierta (esquema 7), por lo que pensamos que la combinación en el mismo reactor de estos dos tipos de reductasas podría dar lugar a la formación de varios centros quirales de manera sencilla.²⁶ Para ello preparamos una serie de eniminas y realizamos un estudio de reducción con diferentes EREDs de nuestra colección. Para determinar si la reducción se producía sobre la enimina o sobre la



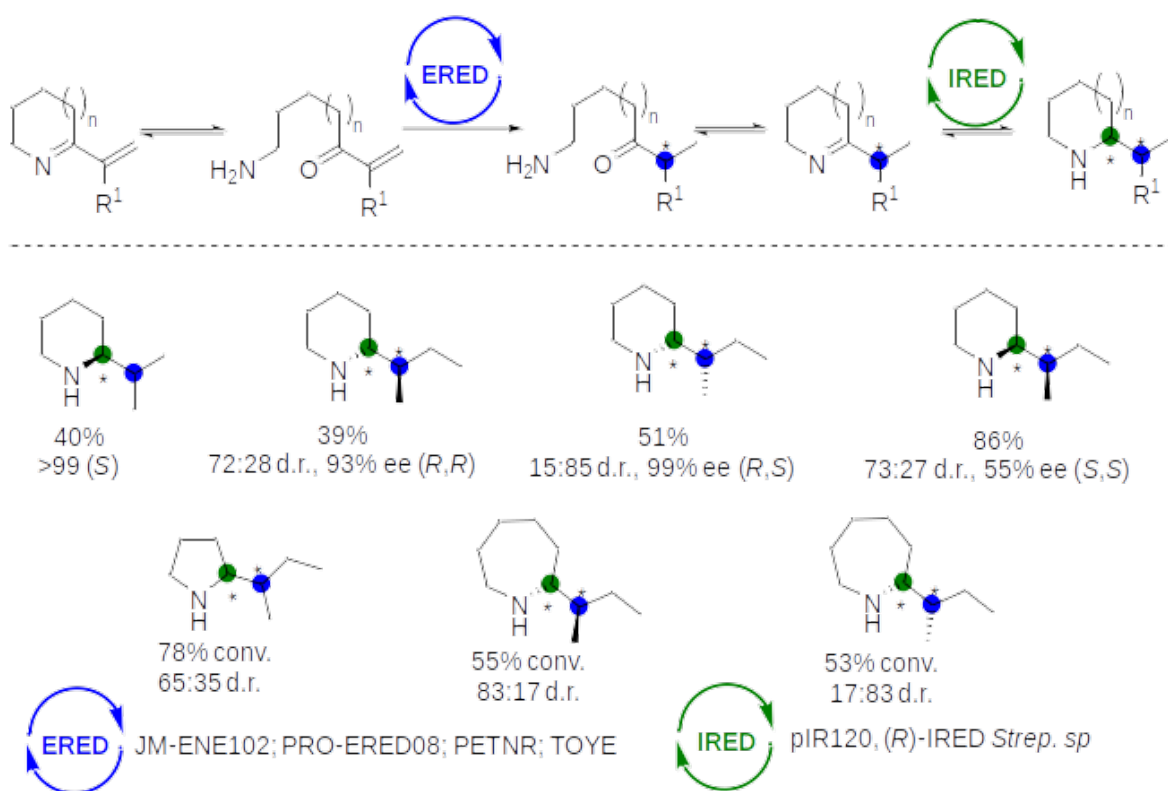
Más de 40 ejemplos:



Esquema 6: Obtención de aminas secundarias a partir de ácidos carboxílicos o alcoholes primarios mediante cascadas enzimáticas. Conversiones determinadas mediante cromatografía de gases. Equivalentes de amina entre paréntesis.

amino-enona con configuración abierta, realizamos experiments cinéticos que demostraron que la reducción de la conformación abierta es mucho más rápida, confirmando el mecanismo que se describe en el esquema 7. Cálculos teóricos sobre la electrofilia del carbono en posición β resultaron estar en concordancia con lo observado experimentalmente, apoyando la teoría de que la reducción se produce sobre las enonas y no sobre las enimas de configuración cerrada.

Una vez finalizado el estudio del mecanismo, decidimos explorar la utilidad sintética de esta cascada combinando enzimas de ambas familias (esquema 7), obteniendo una variedad de heterociclos nitrogenados quirales de 5, 6 y 7 miembros con dos centros quirales directamente desde compuestos no quirales, demostrando el potencial que tiene la combinación de diferentes enzimas para obtener productos de alta complejidad molecular de forma sencilla.

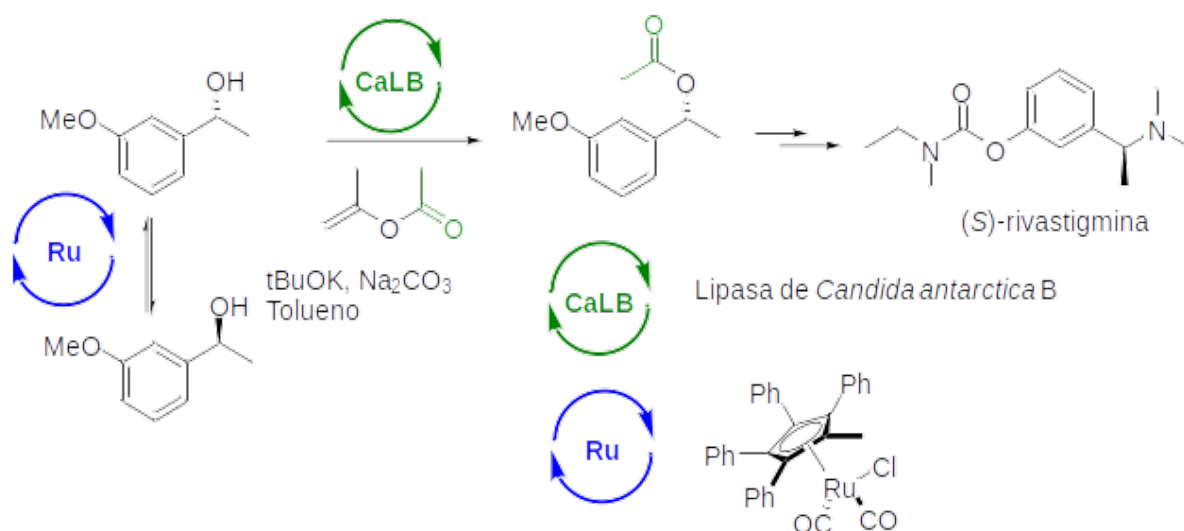


Esquema 7: Síntesis estereoselectiva de heterociclos nitrogenados de 5, 6 y 7 miembros mediante combinación de EREDs e IREDs en cascada *one-pot*. Rendimientos aislados o conversiones medidas por cromatografía de gases.

Cascadas quimioenzimáticas

Mediante la combinación de catalizadores de diferente naturaleza se puede reunir las ventajas y cualidades sintéticas de las diferentes disciplinas que existen hoy en día en catálisis. Tradicionalmente estas estrategias han sido estudiadas de forma independiente y su combinación ha sido generalmente compleja debido principalmente a problemas de incompatibilidad y a las diferencias respecto a las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, presión). Sin embargo, el interés por la química sostenible hace que cada vez haya más catalizadores químicos disponibles capaces de trabajar bajo condiciones de reacción compatibles con los métodos biocatalíticos.^{4,5} Además, avances en ingeniería de reacción como inmovilización de catalizadores o técnicas de compartimentalización ha hecho que cada vez sea más sencillo combinar diferentes tipos de catálisis en cascada para la síntesis de compuestos quirales.²⁷

Una de las características más interesantes de los enzimas es su capacidad para diferenciar entre dos enantiómeros diferentes, y esto ha sido ampliamente explotado en procesos de resolución cinética en donde el enzima transforma uno de los enantiómeros dejando el otro inalterado, por lo que al final de la reacción los dos compuestos pueden ser separados con facilidad.²⁸ Sin embargo, esta estrategia tiene la limitación de que, como máximo, se puede obtener un 50 % de rendimiento del isómero deseado por lo que existe un interés en desarrollar alternativas que permitan obtener un rendimiento del 100 % teórico máximo. Una de ellas es la introducción de un agente que permita la racemización in situ del enantiómero que permanece inalterado en el medio de reacción, generando un proceso que se denomina resolución cinética dinámica.²⁹ En 2009 combinamos la exquisita enantioselectividad que presentan las lipasas en la resolución cinética de alcoholes secundarios junto con un catalizador de rutenio capaz de racemizar alcoholes secundarios con gran eficiencia, para la preparación de un éster quiral intermedio en la síntesis del fármaco rivastigmina (esquema 8).³⁰



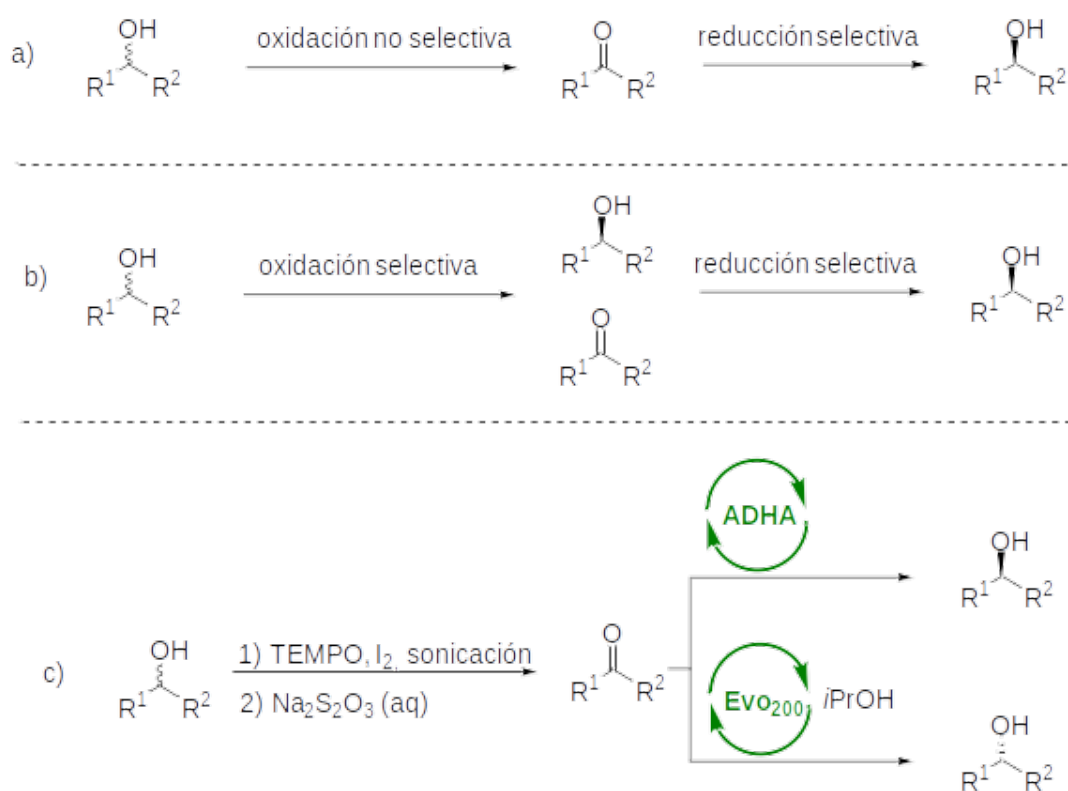
Esquema 8: Resolución cinética dinámica (DKR) de un alcohol precursor el fármaco rivastigmina combinando un catalizador de Ru y una lipasa.

Tras llevar a cabo un estudio inicial de la resolución cinética usando diferentes lipasas y optimizando diferentes parámetros de reacción como equivalentes de dador de acilo, tiempo, disolvente y temperatura, llevamos a cabo el estudio de resolución cinética dinámica usando un catalizador de Ru desarrollado previamente en el grupo del Prof. Bäckvall. Para ello utilizamos acetato de isopropenilo como dador de acilo ya que estudios previos mostraron

que el formaldehído que se forma tras reacción del acetato de vinilo inactiva el catalizador. Tras optimizar las condiciones de reacción (temperatura, disolvente, carga de catalizador, tiempo) conseguimos acoplar de forma eficiente ambos procesos y, de esta forma, se pudo obtener el éster enantioméricamente puro con una conversión del 95 % y un rendimiento aislado del 91 %. La síntesis quimioenzimática del fármaco (S)-rivastigmina se pudo completar con un rendimiento global del 29 % tras 7 pasos de reacción partiendo de 3-metoxi acetofenona comercial.

Como se ha podido ver, los alcoholes secundarios quirales son intermedios sintéticos muy interesantes en la industria farmacéutica. Además de su preparación mediante resolución cinética o cinética dinámica, existen otras estrategias empleado enzimas, algunas de ellas que involucran la combinación de éstos con agentes químicos. En este contexto, en 2015 desarrollamos una nueva metodología para la desracemización de alcoholes secundarios combinando una oxidación química con una reducción estereoselectiva en un proceso *one-pot*.³¹ Una desracemización consiste en la transformación de uno o ambos enantiómeros de una mezcla racémica en, generalmente, una especie oxidada que luego se reduce de forma selectiva a sólo uno de los dos (esquema 9a,b). En nuestro caso, decidimos explorar la posibilidad de usar el radical aminoxilo TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo) de forma catalítica en combinación con diferentes oxidantes terminales para la oxidación de alcoholes secundarios en medio acuoso y bajo condiciones de reacción suaves. Tras un estudio exhaustivo de diferentes agentes y condiciones, encontramos que la combinación TEMPO-I₂ bajo sonicación en medio acuoso a pH 10 y 30°C nos proporcionaba los mejores resultados frente a un panel de alcoholes secundarios extenso (esquema 9c). Tras desactivar el exceso de I₂ usando una disolución acuosa saturada de Na₂S₂O₃, se llevó a cabo la reducción estereoselectiva en el mismo matraz de reacción usando dos ADHs enantiocomplementarias, la ADH-‘A’ de *Rhodococcus ruber* para obtener los alcoholes de configuración *S*, y la ADHs de *Lactobacillus brevis* y la comercial EVO200 para obtener los alcoholes de configuración *R*. En todos los casos los productos finales se obtuvieron con rendimientos por encima del 90 % y de forma enantiopura en todos los casos.

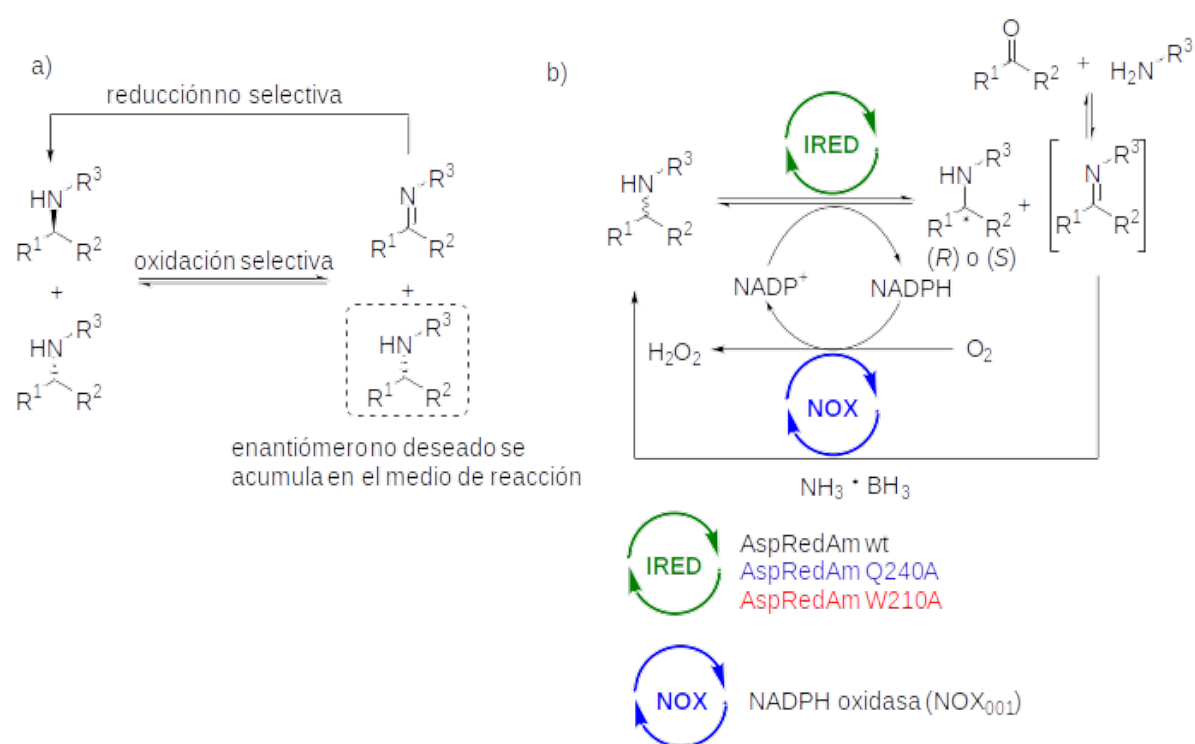
Estos procesos de desracemización también se pueden aplicar para la obtención de aminas quirales. En este caso, el procedimiento más habitual es utilizar un enzima que oxida de forma selectiva uno de los dos enantiómeros de la mezcla racémica a la correspondiente imina.



Esquema 9: Desracemización de alcoholes secundarios mediante la combinación de una oxidación química usando un sistema TEMPO-I₂ seguido de una reducción estereoselectiva utilizando ADHs enantiocomplementarias.

La adición de un agente reductor no selectivo, generalmente un borano, convierte la imina en la mezcla racémica de nuevo. Ciclos iterativos de oxidación selectiva junto con reducción no selectiva hacen que el enantiómero no deseado por el enzima se vaya acumulando en el medio de reacción (esquema 10a). En 2017, y dado que las IREDs no solo catalizan reacciones de aminación reductora sino que también son capaces de oxidar aminas a las correspondientes iminas, decidimos explorar la posibilidad de usarlas en un proceso de desracemización en el cual la IRED oxida de forma selectiva uno de los dos enantiómeros de la amina a la correspondiente imina.³² Tras evaluar mediante estudios cinéticos la capacidad de oxidación de la imino reductasa de *Aspergillus oryzae* (*AspRedAm*) frente a diferentes aminas racémicas tanto cíclicas como acíclicas, decidimos explorar el uso de una NADPH oxidasa (NOX) como sistema de regeneración del cofactor de nicotinamida. Una vez finalizada la optimización del sistema, aplicamos la estrategia para la resolución cinética a escala semipreparativa de diferentes aminas racémicas. Para obtener ambos enantiómeros, usamos las variantes enantiocomplementarias Q240A y W210A que previamente habíamos

obtenido mediante mutagénesis dirigida.¹⁰ De esta forma se pudieron obtener diferentes aminas quirales con excesos enantioméricos excelentes en la mayoría de los casos. Una vez optimizada la resolución cinética, decidimos desarrollar el proceso de desracemización. Hay que indicar que la desracemización de aminas acíclicas posee la inherente limitación de la inestabilidad de las iminas no cíclicas en medio acuoso. Esto nos obligó a tener que usar un exceso significativo del borano debido a la competición con la hidrólisis espontánea. No obstante, se pudieron obtener las aminas quirales de interés con conversiones excelentes y excesos enantioméricos totales, pudiéndose acceder a ambos enantiómeros en la mayoría de los casos estudiados.



Esquema 10: A) esquema general de la desracemización de aminas mediante rondas iterativas de oxidación selectiva seguido de reducción no selectiva. B) Resolución cinética y desracemización de aminas utilizando la IRED de *Aspergillus oryzae* y variantes en combinación con amino borano.

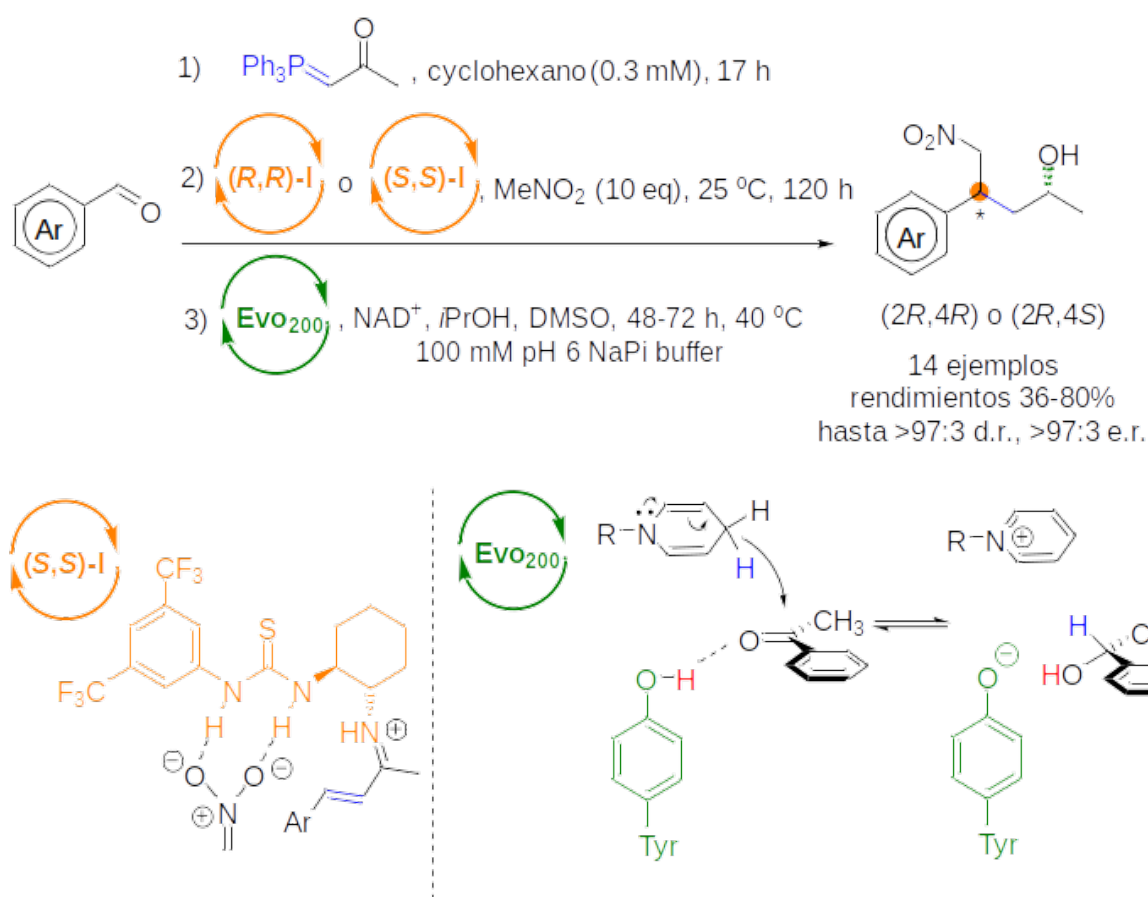
Recientemente hemos empezado a desarrollar una nueva línea de investigación en la combinación de organocatalizadores con catálisis enzimática para la preparación de compuestos quirales. La organocatálisis es el uso de pequeñas moléculas orgánicas, algunas de ellas productos naturales como los aminoácidos o alcaloides, para facilitar reacciones químicas, generalmente de forma asimétrica. A pesar de que los primeros ejemplos de este tipo de

transformaciones se pueden encontrar en los años 80, no fue hasta principios de siglo cuando de forma independiente David MacMillan³³ y Benjamin List³⁴ conceptualizaron el área de estudio. Desde ese momento, el campo ha crecido exponencialmente hasta convertirse en uno de los pilares de la catálisis asimétrica. Una muestra del impacto que ha supuesto el desarrollo de esta disciplina en síntesis química asimétrica es el reconocimiento con el premio Nobel en Química en 2021 a estos dos investigadores.

A pesar de las similitudes que existen entre la organocatálisis y la catálisis enzimática, sus aplicaciones en síntesis asimétrica son bastante diferentes. Mientras que los métodos organocatalíticos han sido ampliamente usados en procesos de formación asimétrica de enlaces C–C a través de reacciones aldólicas, Friedel-Crafts, o Diels-Alder; la biocatálisis ha encontrado una mayor aplicación en reacciones de intercambio de grupos funcionales como pueden ser procesos redox o hidrólisis.² A pesar de que existen muchas enzimas capaces de catalizar reacciones de formación de nuevos enlaces C–C, éstas suelen ser proteínas demasiado selectivas por lo que su aplicación en síntesis hasta hoy está relativamente restringida.³⁵⁻³⁷

Esto hace que sean dos tecnologías complementarias desde el punto sintético y que su combinación en procesos en cascada tenga un potencial enorme para la construcción de moléculas quirales de bajo peso molecular. Los primeros ejemplos de estos procesos consistieron en la combinación de catalizadores de prolina con hidrolasas,³⁸ transaminasas³⁹ y alcohol deshidrogenasas⁴⁰ debido principalmente a la capacidad que tienen estos catalizadores de promover química de enaminas en presencia de agua. Teniendo en cuenta que el campo está poco explorado,⁴ nos planteamos la posibilidad de combinar otros tipos de activación promovidos por organocatalizadores seguidos de un paso biocatalítico para la generación de varios centros estereogénicos con alta selectividad y de forma sencilla. En concreto nos hemos centrado en la síntesis estereoselectiva de nitro alcoholes, intermedios importantes en la preparación de aminoalcoholes quirales, un grupo funcional que se encuentra presente en muchos productos de interés farmacológico. Para ello, decidimos combinar una adición de Michael asimétrica de nitrometano sobre enonas para general nitroacetonas quirales, seguido de una reducción estereoselectiva del grupo carbonilo para obtener los correspondientes nitro alcoholes ópticamente activos.⁴¹ Tras explorar diferentes organocatalizadores y condiciones, encontramos que los mejores resultados se obtuvieron con un catalizador bifuncional

tiourea-ciclohexilamina, con rendimientos de hasta el 95 % con selectividad total. En cuanto a la cetoreductasa, empleamos los enzimas comerciales y enantiocomplementarias Evo030 y Evo200. Problemas de inhibición de la Evo030 con nitrometano no permitieron la obtención de los alcoholes de configuración (*S*). Afortunadamente, la combinación del proceso de adición conjugada con la Evo200 se pudo realizar con éxito, obteniéndose los nitroalcoholes de configuración (*R,R*) y (*R,S*) con buenos rendimientos y purzas enantio- y diastereoméricas. Ya que la preparación de las enonas de partida la realizamos a través de la reacción de olefinación Wittig⁴² entre un iluro de fosonio y el aldehído correspondiente, nos planteamos la posibilidad de combinar los tres pasos en un proceso *one-pot* secuencial que permitiría la obtención de los productos de interés a partir de aldehídos sencillos bajo condiciones suaves de reacción (esquema 11).



Esquema 11: Combinación de tioureas quirales y oxidorreductasas para preparar 1,4-nitroalcoholes quirales mediante una cascada *one-pot* de tres pasos desde aldehídos comerciales. Mecanismos propuestos para los pasos claves en la alta estereoselectividad observada.

Conclusiones y perspectivas

En la última década, investigaciones en el descubrimiento de nuevas enzimas bien sea nativas o modificadas genéticamente, unido al interés por desarrollar procesos catalíticos más sostenibles, ha posibilitado que la combinación de los diferentes mundos catalíticos sea mucho más eficaz. Estos sistemas conllevan una serie de ventajas desde el punto de vista operativo y de optimización de recursos que hace que cada vez sea más importante el diseño de rutas sintéticas para productos de interés industrial de esta manera. A pesar de estos avances, aún quedan muchos aspectos que solucionar para que estas estrategias sean algo rutinario. La incompatibilidad de los diferentes catalizadores y condiciones sigue siendo el mayor obstáculo, y las estrategias de compartimentalización desarrolladas hasta la fecha no son una solución viable a gran escala. Por ejemplo, muchas reacciones de gran interés sintético catalizadas por metales requieren de atmósfera inerte. Las estrategias actuales de segregación no permiten que se puedan combinar de forma sencilla. Alternativamente, avances recientes en los procesos en flujo continuo hacen que potencialmente se puedan solucionar todos estos inconvenientes. Bajo estos sistemas, las reacciones se realizan mientras los diferentes reactivos se van moviendo a través de reactores en forma de tubo que pueden contener los catalizadores inmovilizados. Cada reactor está completamente segregado y por tanto las condiciones de reacción pueden ser completamente diferentes en los distintos compartimentos en los que se divide el sistema. A pesar de ser ampliamente usado en algunos sectores industriales, tan sólo recientemente ha surgido un interés para aplicarlo en la síntesis de productos de alto valor añadido mediante procesos catalíticos. Ejemplos del uso de estos sistemas en procesos multienzimáticos han hecho que se hayan mejorado las productividades de los mismos procesos en batch y también han demostrado que cascadas previamente incompatibles ahora se pueden combinar de forma eficiente.⁴³ Estas observaciones se pueden trasladar a sistemas multicatalíticos en el futuro y favorecer la aceptación de estos procesos a escala industrial.

Además de los ejemplos aquí desarrollados, nuevas estrategias catalíticas que actualmente se están desarrollando y que contienen muchos elementos interesantes desde el punto de vista de la sostenibilidad de los procesos químicos, como son el uso de luz o electricidad para promover transformaciones químicas, también serán susceptibles de ser acopladas a

procesos en cascada. Ya existen algunos ejemplos en la bibliografía⁴⁴ y en los próximos años serán objeto de estudio intensivo. Finalmente, otro de los problemas relativos a los procesos multicatalíticos en cascada es la diferente cinética que presentan los distintos sistemas que hacen que no sean poco eficientes. El uso de modelos cinéticos enzimáticos ya está ayudando a optimizar los procesos multienzimáticos⁴⁵ y en el futuro se podrán aplicar a los quimioenzimáticos para mejorar su eficacia.

Agradecimientos

Resulta difícil condensar en unas cuantas líneas los agradecimientos en un sector como la investigación en donde el trabajo colaborativo es clave para el éxito, y más si cabe en un área tan multidisciplinar como la biocatálisis. A lo largo de mi carrera profesional he tenido la gran suerte de rodearme de personas brillantes por lo que me gustaría agradecer a todos los investigadores que, de forma directa o indirecta, me han ayudado tanto en el laboratorio como fuera de él. En primer lugar, a los profesores Vicente Gotor y Vicente Gotor-Fernández de la Universidad de Oviedo, por haberme introducido al fascinante mundo del uso de enzimas en síntesis química y el apoyo que me han brindado durante todo este tiempo. Al profesor Patrick Adlercreutz y su grupo de investigación la Universidad de Lund (Suecia) por haberme acogido de forma tan calurosa durante mis años en Suecia y haberme enseñado la importancia de la ingeniería de procesos en síntesis industrial. Mención especial a los profesores Nicholas J. Turner y Gideon Grogan por darme la oportunidad de trabajar en un proyecto altamente multidisciplinar y ambicioso, así como por darme la libertad para poder desarrollar mi creatividad y capacidad de gestión. También a todos mis compañeros del grupo de biocatálisis del Instituto de Biotecnología de Manchester, en especial al *IRED team*, por su ayuda, amistad y por haber creado un ambiente de trabajo tan productivo e inspirador. Al equipo de biocatálisis de Glaxo Smith Kline, Astra Zeneca, Pfizer y Prozomix por el esfuerzo colectivo y colaborativo desarrollado para descubrir nuevos biocatalizadores y llevarlos a escala industrial, demostrando que la biocatálisis es una tecnología lista para ayudar a reducir el impacto que tiene nuestra actividad industrial sobre el planeta.

Ya en estos últimos tres años, me gustaría agradecer a la Fundación Aragonesa para la Investigación y el Desarrollo (ARAID) por creer en mí y darme la oportunidad de volver a España para poder desarrollar mi carrera profesional de forma independiente. También a la Agencia Estatal de Investigación por la financiación recibida a través de los proyectos PID2020-115351RJ-I00 para el desarrollo de cascadas quimioenzimáticas y TED2021-130803B-I00 para el desarrollo de nuevos biocatalizadores oxidativos y su uso en síntesis orgánica. Finalmente, y de forma muy especial, mi agradecimiento a las profesoras Raquel P. Herrera, María Concepción Gimeno, y a sus respectivos grupos de investigación por acogerme con los brazos abiertos y ayudarme de forma incondicional en estos últimos tres años.

Referencias

- [1] G.J. Hutchings, C.R.A. Catlow, C. Hardacre, M.G. Davidson, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, 374, DOI 10.1098/rsta.2015.0358.
- [2] C.K. Winkler, J.H. Schrittwieser, W. Kroutil, *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 55–71.
- [3] S.P. France, L.J. Hepworth, N.J. Turner, S.L. Flitsch, *ACS Catal.* **2017**, 7, 710–724.
- [4] C. Ascaso-Alegre, J. Mangas-Sánchez, *Eur. J. Org.* **2022**, e202200093.
- [5] F. Rudroff, M.D. Mihovilovic, H. Gröger, R. Snajdrova, H. Iding, U.T. Bornscheuer, *Nat. Catal.* **2018**, 1, 12–22.
- [6] H. Gröger, W. Hummel, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2014**, 19, 171–179.
- [7] J.H. Schrittwieser, S. Velikogne, M. Hall, W. Kroutil, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 270–348.
- [8] L.A. Nguyen, H. He, C. Pham-Huy, *Int. J. Biomed. Sci.* **2006**, 2, 85–100.
- [9] M.A. Huffman, A. Fryszkowska, O. Alvizo, M. Borra-Garske, K.R. Campos, K.A. Canada, P.N. Devine, D. Duan, J.H. Forstater, S.T. Grosser, H.M. Halsey, G.J. Hughes, J. Jo, L.A. Joyce, J.N. Kolev, J. Liang, K.M. Maloney, B.F. Mann, N.M. Marshall, M. Mclaughlin, J.C. Moore, G.S. Murphy, C.C. Nawrat, J. Nazor, S. Novick, N.R. Patel, A. Rodríguez-Granillo, S.A. Robaire, E.C. Sherer, M.D. Truppo, A.M. Whittaker, D. Verma, L. Xiao, Y. Xu, H. Yang, *Science* **2020**, 368, 1255–1259.

- [10] G.A. Aleku, S.P. France, H. Man, J. Mangas-Sánchez, S.L. Montgomery, M. Sharma, F. Leipold, S. Hussain, G. Grogan, N.J. Turner, *Nat. Chem.* **2017**, 9, 961–969.
- [11] J.R. Marshall, P. Yao, S.L. Montgomery, J.D. Finnigan, T.W. Thorpe, R.B. Palmer, J. Mangas-Sánchez, R.A.M. Duncan, R.S. Heath, K.M. Graham, D.J. Cook, S.J. Charnock, N.J. Turner, *Nat. Chem.* **2021**, 13, 140–148.
- [12] J. Mangas-Sánchez, S.P. France, S.L. Montgomery, G.A. Aleku, H. Man, M. Sharma, J.I. Ramsden, G. Grogan, N.J. Turner, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2017**, 37, 19–25.
- [13] S.L. Montgomery, A. Pushpanath, R.S. Heath, J.R. Marshall, U. Klemstein, J.L. Galman, D. Woodlock, S. Bisagni, C.J. Taylor, J. Mangas-Sánchez, J.I. Ramsden, B. Domínguez, N.J. Turner, *Sci. Adv.* **2020**, 6, 1–13.
- [14] J. Mangas-Sánchez, M. Sharma, S. C. Cosgrove, J.I. Ramsden, J.R. Marshall, T.W. Thorpe, R. B. Palmer, G. Grogan, N.J. Turner, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 5052–5057.
- [15] M. Sharma, J. Mangas-Sánchez, S.P. France, G.A. Aleku, S.L. Montgomery, J.I. Ramsden, N.J. Turner, G. Grogan, *ACS Catal.* **2018**, 11534–11541.
- [16] S.L. Montgomery, J. Mangas-Sánchez, M.P. Thompson, G.A. Aleku, B. Domínguez, N.J. Turner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10491–10494.
- [17] M. Tavanti, J. Mangas-Sánchez, S.L. Montgomery, M.P. Thompson, N.J. Turner, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 9790–9793.
- [18] A. Penneç, C.L. Jacobs, D. J. Opperman, M. S. Smit, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 357, 118–130.
- [19] M. Schober, C. MacDermaid, A.A. Ollis, S. Chang, D. Khan, J. Hosford, J. Latham, L.A.F. Ihnken, M.J.B. Brown, D. Fuerst, M.J. Sanganee, G.-D. Roiban, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 909–915.
- [20] S.R. Derrington, N.J. Turner, S.P. France, *J. Biotechnol.* **2019**, 304, 78–88.
- [21] I. Sorribes, J.R. Cabrero-Antonino, C. Vicent, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13580–13587.
- [22] J.R. Cabrero-Antonino, R. Adam, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12820–12838.
- [23] M.C. Fu, R. Shang, W.M. Cheng, Y. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9042–9046.

- [24] V. Harawa, T.W. Thorpe, J.R. Marshall, J.J. Sangster, A.K. Gilio, L. Pirvu, R.S. Heath, A. Angelastro, J.D. Finnigan, S. J. Charnock, J. W. Nafie, G. Grogan, R.C. Whitehead, N.J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21088–21095.
- [25] H.S. Toogood, N.S. Scrutton, *ACS Catal.* **2018**, 8, 3532–3549.
- [26] T.W. Thorpe, S.P. France, S. Hussain, J.R. Marshall, W. Zawodny, J. Mangas-Sánchez, S.L. Montgomery, R.M. Howard, D.S.B. Daniels, R. Kumar, F. Parmeggiani, N.J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 19208–19213.
- [27] D. Kracher, R. Kourist, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, 32, 100538.
- [28] E. García-Urdiales, I. Lavandera, V. Gotor, *Enzym. Catal. Org. Synth. Third Ed.* **2012**, 1, 43–66.
- [29] L. C. Yang, H. Deng, H. Renata, *Org. Process Res. Dev.* **2022**, 26, 1925–1943.
- [30] J. Mangas-Sánchez, M. Rodríguez-Mata, E. Busto, V. Gotor-Fernández, V. Gotor, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5304–5310.
- [31] D. Méndez-Sánchez, J. Mangas-Sánchez, I. Lavandera, V. Gotor, V. Gotor-Fernández, *ChemCatChem* **2015**, 7, 4016–4020.
- [32] G.A. Aleku, J. Mangas-Sánchez, J. Citoler, S.P. France, S.L. Montgomery, R.S. Heath, M.P. Thompson, N.J. Turner, *ChemCatChem* **2018**, 10, 515–519.
- [33] N.A. Para, D.W.C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4370–4371.
- [34] B. List, R.A. Lerner, C.F.B. Iii, N. Torrey, P. Road, L. Jolla, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2395–2396.
- [35] J.J. Sangster, J.R. Marshall, N.J. Turner, J. Mangas-Sánchez, *ChemBioChem* **2022**, 23, e202100464.
- [36] M. Liu, D. Wei, Z. Wen, J. Wang, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2021**, 9, 297.
- [37] C.L. Windle, M. Müller, A. Nelson, A. Berry, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2014**, 19, 25–33.
- [38] R. Millet, A.M. Träff, M.L. Petrus, J.E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15182–15184.
- [39] R.C. Simon, E. Busto, J.H. Schrittwieser, J.H. Sattler, J. Pietruszka, K. Faber, W. Kroutil, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15669–15672.

- [40] M. Heidlindemann, G. Rulli, A. Berkessel, W. Hummel, H. Gröger, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1099–1103.
- [41.] C. Ascaso-Alegre, R.P. Herrera, J. Mangas-Sánchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, 1–5.
- [42] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318–1330.
- [43] A.P. Mathey, G.J. Ford, J. Citoler, C. Baldwin, J.R. Marshall, R.B. Palmer, M. Thompson, N.J. Turner, S.C. Cosgrove, S.L. Flitsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 18660–18665.
- [44] I. Peñafiel, R.A.W. Dryfe, N.J. Turner, M.F. Greaney, *ChemCatChem* **2021**, 13, 864–867.
- [45] W. Finnigan, J. Citoler, S. C. Cosgrove, N.J. Turner, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 1969–1977.

On the relative equilibria of a model for the roto-orbital motion of Binary Systems

Francisco Alejandro Soler Vera

Space Dynamic Group, DITEC, Facultad de Informática

Universidad de Murcia, 30100-Espinardo, España

Abstract

This article is a continuation of the study of the Model Full Two-Body Problem (F2BP) using nodal polar variables $(r, \theta, h, R, \Theta, H)$ and Andoyer $(\nu, \mu, \lambda, N, M, \Lambda)$. We consider a 2-DOF approximation $\mathcal{H}_{r,\nu}$ determined from the only dependent term of the variables (r, ν) of the potential by MacCullagh. In the analytical study of the relative equilibria, we recover the classical equilibria of the unperturbed model, as well as equilibria of the roto-orbital model in global variables called *inclined* equilibria, characterized by being dependent on the radius of triaxiality $\rho = J_{22}/J_2$, specifically related to the critical value $\rho = 1/3$, *perpendicular* equilibria and *special shaped* equilibria, where we exclude the equilibria defined in the limit or coplanar case. It is also shown the explicit influence of the slow nature of the rotations for the existence of these equilibria.

In addition, numerical simulations are carried out between this model and the MacCullagh model with values close to these equilibria under conditions of systems of similar mass, in particular for the Didymos-Dymorphos asteroid system and the DART asteroid-spacecraft system. From the corresponding numerical analysis we conclude that our model has better performance in the case of families of relative equilibria when $\nu = \pi/2, 3\pi/2$ with $N \neq 0$ and when the secondary field is more close to line symmetry.

keywords: roto-orbital dynamics, gravity gradient, relative equilibria

1 Introduction

In this work we analyze the roto-orbital dynamics of celestial systems based on binary sets of stars. The system called 65803 Didymos is current, formed by a main body (Didymos) and a secondary one called Dimorphos. In the [Dell’Elce et al, 2017] article, data related to physical and dynamic parameters of the roto-orbital system are shown, as well as an astrodynamics study of a restricted three-body problem. There are other models such as the Moshup and Squannit (KW4) system, studied in [Oliveira, Prado, 2020], where the main body can be considered spherical and the secondary body is triaxial. We are also interested in artificial asteroid-satellite models, so that we can determine interesting orbital zones for future space missions.

In our study, for the analysis of these systems, we consider a particular case of the F2BP, which is the result of several simplifications due to a series of physical assumptions, so that we define an approximate non-integrable model of the main problem designed by adding some terms from the gravitational gradient perturbation. Our intention through this approximate model is to know the roto-orbital dynamics of binary systems like Didymos-Dimorphos and establish a degree of validity of our approximation.

Our study is parallel to the article [Zapata and al., 2019] where the relative equilibria in slow rotation in Poisson variables of the model $H_{r,\nu}$ are analyzed, so that the equilibria in the singularities of the variables can be analyzed. We also find in [Crespo, Ferrer, 2018] a model where the value $\rho = 1/3$ connects a family of relative equilibria with unstable equilibria of the free rigid body. The relative equilibria that are analyzed in our work differ from the classic model and capture some equilibria of these works.

Other works or articles exist under this scenario of treatment of the roto-orbital dynamics, see [Kinoshita, 1972, Ferrándiz, 1979], or [Ferrer, Molero, 2014a, Ferrer, Molero, 2014b], where two roto-orbital intermediates are analyzed with an extra simplification, based on considering that the secondary body is in a relative equilibrium of the orbital dynamics, in particular describing a circular orbit around the central body. Other more current articles whose methodology we follow in this work are [Cantero, Crespo, Ferrer, 2018], [Cantero, Crespo, Ferrer, 2019] where a radial intermediary is shown.

This article is a new contribution to the previous models, which we denote by $\mathcal{H}_{r,\nu}$, which is an approximation of 2-DOF, defined with the contribution of the Hamiltonian of the orbital part, not contemplated in the [Ferrer, Molero, 2014a] model, in which the secondary body is considered to be in an orbit of constant or circular radius.

Regarding the coordinate system, we use Nodal Polar variables (orbital movement) and Andoyer variables (rotational movement), see [Soler, 2016].

The structure of the article is as follows: in Section 2 we present the general problem, in Section 3 we introduce the model under study, in Section 4 the relative equilibria are studied and in Section 5 the numerical analysis is carried out.

2 Approximate models for the FG2BP

In the first place, we define some hypotheses on which we will rely in order to simplify or reduce the initial problem, called the Full Two-Body Problem (F2BP).

- *H1 Relative motion coordinates: The inertial reference frame is on the main body*
- *H2 Shape and mass distribution of B_p : The main body B_p (mass m_p) has spherical symmetry.*
- *H3 Size of the bodies: The dimensions of the secondary body are small compared to the distance between the centers of mass of the two bodies.*

We are interested in the roto-translatory dynamics of two bodies, under gravitational-gradient interaction, when we assume that the main body is a sphere (Hypothesis *H2*). In other words, we focus on the dynamics of the second body, being this an asteroid, satellite, etc. In addition, the distance between both bodies at all times is assumed such that the development of the potential can be truncated considering the MacCullagh approximation [MacCullagh, 1840] (Hypothesis *H3*). Then, denoting by T_O , T_R the orbital and rotational energy and \mathcal{P} the potential, the Hamiltonian function is given by

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= T_O + T_R + \mathcal{P} \\
 &= T_O + T_R - \frac{\kappa m}{r} + V \\
 &= \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_R + V,
 \end{aligned} \tag{1}$$

where

$$eq : \text{masareducidak} = \mathcal{G}(m_p + m_s), \quad m = \frac{m_p m_s}{m_p + m_s},$$

where we have that \mathcal{G} is the gravitational constant, r is the distance between the centers of mass of both bodies and m is the reduced mass. The potential is usually divided into two parts: a term that depends only on $1/r$ and V , called the disturbing potential. As a result of this, we have $\mathcal{H}_K = T_O - \kappa m/r$ is the Keplerian part of the system and $\mathcal{H}_R = T_R$ refers to the system of the free solid.

For the orbital part of the motion we will use the nodal polar variables $(r, \theta, h, R, \Theta, H)$ [Whittaker, 1937] and the rotational part the Andoyer variables $(\nu, \mu, \lambda, N, M, \Lambda)$, see [Andoyer, 1923], also named after Serret [Tisserand, 1891, Deprit, Elipe, 1993]. so the Hamiltonian expression has the following form

$$\mathcal{H}_K = \frac{1}{2m} \left(R^2 + \frac{\Theta^2}{r^2} \right) - \frac{\kappa m}{r}, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_R = \frac{q}{2} \left[\left(\frac{\sin^2 \nu}{A} + \frac{\cos^2 \nu}{B} \right) (M^2 - N^2) + \frac{N^2}{C} \right], \quad (3)$$

where $q = m/m_s$, and $\{A, B, C\}$ are the three main moments of inertia, defined in such a way that $A \leq B \leq C$.

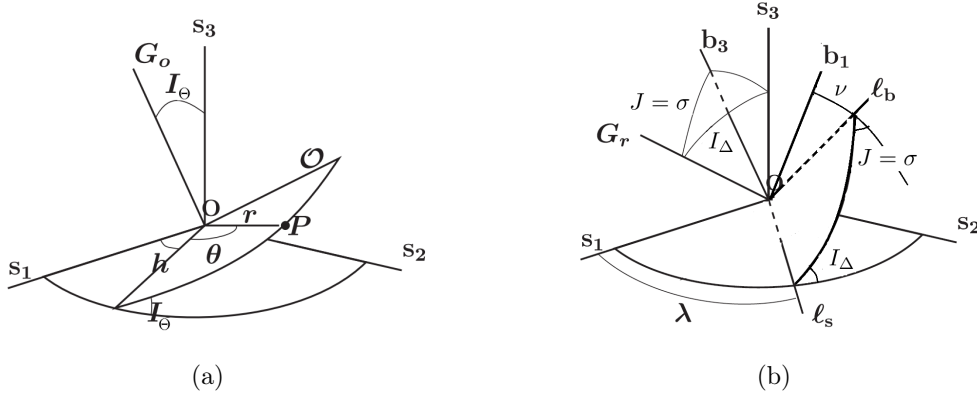


Figure 1: (a) Nodal Polar variables. (b) Andoyer Variables

The set of variables

$$(r, \theta, h, \nu, \mu, \lambda, R, \Theta, H, \Lambda, M, N)$$

is a set of symplectic variables with singularities at $I = 0, \pi$, and $J = 0, \pi$. See figure1 where the different sets of variables are represented.

Gravity-gradient perturbing potential. The MacCullagh approximation.

For the purpose of formulating the perturbing potential, we assume that the dimensions of the rigid solid are small compared to with the distance to the disturbing body, which allows us to write V :

$$V = -\frac{\kappa m}{2m_s r^3} (A + B + C - 3\mathcal{D}) + h.o.t., \quad (4)$$

where

$$\mathcal{D} = A\gamma_1^2 + B\gamma_2^2 + C\gamma_3^2, \quad (5)$$

is the moment of inertia of the rigid body with respect to an axis in the direction of the line joining the center of masses with the disturber, of direction cosines $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$.

Replace (5) in (4) and taking into account that $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$, see [Arribas, Elife, 1993], we have to

$$V = -\frac{\mathcal{G}m}{2m_s r^3} [(C - B)(1 - 3\gamma_3^2) - (B - A)(1 - 3\gamma_1^2)], \quad (6)$$

If the orbital plane is chosen as the inertial reference frame, since the variables h is not present, then the reference frame can be expressed in the associated solid by the following composition of rotations:

$$\begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} = R_3(\nu) R_1(J) R_3(\mu) R_1(I) R_3(\phi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

where $\phi = \lambda - \vartheta$ and ϑ is the polar coordinate of orbital motion.

So that, substituting γ_1 y γ_3 given in (7), in disturbing potential (6), and after some calculations we have defined the potential of the so-called Full Model

$$V = -\frac{\kappa m}{32m_s r^3} \left[(2C - B - A)V_1 + \frac{3}{2}(B - A)V_2 \right], \quad (8)$$

where the potential V is composed of V_1 , ‘‘axial-symmetrical part’’, given by

$$\begin{aligned} V_1 = & (4 - 6s_J^2)(2 - 3s_I^2 + 3s_I^2 C_{2,0,0}) \\ & - 12s_J c_J s_I [(1 - c_I) C_{-2,1,0} + 2c_I C_{0,1,0} - (1 + c_I) C_{2,1,0}] \\ & + 3s_J^2 [(1 - c_I)^2 C_{-2,2,0} + 2s_I^2 C_{0,2,0} + (1 + c_I)^2 C_{2,2,0}], \end{aligned}$$

which is independent of ν , y V_2 , ‘‘tri-axial part’’, given by

$$\begin{aligned}
V_2 = & 6s_I^2 s_J^2 (C_{2,0,-2} + C_{2,0,2}) - 4(1 - 3c_I^2) s_J^2 C_{0,0,2} \\
& + (1 + c_J)^2 [(1 - c_I)^2 C_{-2,2,2} + 2s_I^2 C_{0,2,2} + (1 + c_I)^2 C_{2,2,2}] \\
& + (1 - c_J)^2 [(1 - c_I)^2 C_{-2,2,-2} + 2s_I^2 C_{0,2,-2} + (1 + c_I)^2 C_{2,2,-2}] \\
& + 4s_I s_J (1 + c_J) [(1 - c_I) C_{-2,1,2} + 2c_I C_{0,1,2} - (1 + c_I) C_{2,1,2}] \\
& - 4s_I s_J (1 - c_J) [(1 - c_I) C_{-2,1,-2} + 2c_I C_{0,1,-2} - (1 + c_I) C_{2,1,-2}],
\end{aligned}$$

that carries ν .

Note also that

$$C_{i,j,k} \equiv \cos(i\phi + j\mu + k\nu),$$

and that the notation has been abbreviated by writing

$$c_I \equiv \cos I, \quad s_I \equiv \sin I, \quad c_J \equiv \cos J, \quad s_J \equiv \sin J.$$

Since the variable h does not appear in the Hamiltonian induces that it is an integral of the motion. The angles are given as a function of the Andoyer rotational moments, by the following expressions

$$\cos I = \Lambda/M, \quad \cos J = N/M.$$

3 Approximate model $\mathcal{H}_{r,\nu}$ 2-DOF

We consider as the system defined by the following Hamiltonian function

$$\mathcal{H}_{r,\nu} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_R + V_{r,\nu}(r, -, -, \nu, -, -, N, M, \Lambda),$$

where \mathcal{H}_K and \mathcal{H}_R are the expressions defined in 2 where the potential $V_{r,\nu}$ is a function of the variables r, ν and the three rotational moments

$$V_{r,\nu} = -\frac{\kappa m}{32m_s r^3} [(2C - B - A)(4 - 6s_J^2)(2 - 3s_I^2) - 6(B - A)(1 - 3c_I^2)s_J^2 \cos 2\nu]. \quad (9)$$

Before starting the analysis of the model, we scale the moments of the system per unit mass reduced m , and the moments of inertia per unit mass of the satellite or secondary object m_s . In other words, we perform the transformation

$$R' = R/m; \quad \Theta' = \Theta/m; \quad H' = H/m; \quad M' = M/m; \quad N' = N/m; \quad \Lambda' = \Lambda/m, \quad (10)$$

with

$$A' = A/m_s; \quad B' = B/m_s; \quad C' = C/m_s. \quad (11)$$

However, for the sake of simplicity for the rest of the article, we will eliminate the raw variables and continue with the initial notation, knowing that the scaling proposed has been carried out. In that case, in variables $(r, \theta, h, \nu, \mu, \lambda, R, \Theta, H, N, M, \Lambda)$, we can express the Hamiltonian per unit mass of the following form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{r,\nu} = & \frac{1}{2} \left(R^2 + \frac{\Theta^2}{r^2} \right) - \frac{\kappa}{r} \\ & + \frac{q}{2} \left[\left(\frac{\sin^2 \nu}{A} + \frac{\cos^2 \nu}{B} \right) (M^2 - N^2) + \frac{N^2}{C} \right] \\ & + \frac{\kappa}{r^3} \tau \left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) \left(\frac{2}{3} - \sin^2 J(1 - \rho \cos 2\nu) \right). \end{aligned} \quad (12)$$

We will put

$$\rho = \frac{B - A}{2C - B - A} > 0, \quad \tau = -\frac{9}{16}(2C - B - A) < 0.$$

where we have assumed that $A < B < C$.

For more information to the reader, the flattening coefficient ρ is defined as $\rho = 2 \frac{J_{22}}{J_2}$, where $J_2 = \frac{2C - B - A}{2r_s^2}$ and $J_{22} = \frac{B - A}{4r_s^2}$, where r_s is the mean radius of the secondary body, and where J_2 and J_{22} are the ellipticity coefficient and the harmonic coefficient associated.

We define the expression that is part of the disturbance as

$$\Delta^* \equiv \Delta^*(\nu, N) = \kappa \tau \left[\left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) \left(\frac{2}{3} - \sin^2 J(1 - \rho \cos 2\nu) \right) \right], \quad (13)$$

which depends or is a function of the angle ν and the moment N . In the appendix we present the unperturbed roto-orbital model.

Triaxial body orbiting a sphere. Equations of motion.

We are going to study the case where the secondary body has triaxial geometry. In this study we will make numerical comparisons and on the other hand we will look for possible relative balances of the model in both sets of variables. We start with our initial model.

The system of differential equations associated with the Hamiltonian (12) is given by

$$\begin{aligned}
\dot{r} &= R, \\
\dot{R} &= \frac{1}{r^4} (r\Theta^2 - \kappa r^2 + 3\Delta^*), \\
\dot{\nu} &= N \left[\frac{q}{D} (1 - \chi \cos 2\nu) + \frac{\kappa}{r^3} \frac{2\tau}{M^2} \left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) (1 - \rho \cos 2\nu) \right], \\
\dot{N} &= (A - B) \sin^2 J \left[\frac{q}{2AB} M^2 + \frac{9\kappa}{8r^3} \left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) \right] \sin 2\nu,
\end{aligned} \tag{14}$$

where we have used for abbreviation the constants defined by Andoyer and Kinoshita

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{C} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{B} \right), \quad \chi = \frac{C(B - A)}{C(A + B) - 2AB}.$$

In addition, we have the following equations that may be solved by quadratures.

$$\begin{aligned}
\dot{\theta} &= \frac{\Theta}{r^2}, \\
\dot{\mu} &= \frac{qM}{2} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{B} \right) \left[1 - \frac{B - A}{A + B} \cos 2\nu \right] - \frac{\kappa}{r^3} \frac{2\tau}{M} \left\{ \cos^2 I \left(\cos^2 J - \frac{1}{3} \right) \right. \\
&\quad \left. + \cos^2 J \left(\cos^2 I - \frac{1}{3} \right) + \rho \left[\cos^2 I (1 - \cos^2 J) - \left(\cos^2 I - \frac{1}{3} \right) \cos^2 J \right] \cos 2\nu \right\}, \\
\dot{\lambda} &= \frac{\kappa}{r^3} \frac{2\tau}{M} \cos I \left[\left(\frac{2}{3} - \sin^2 J \right) + \rho \sin^2 J \cos 2\nu \right],
\end{aligned} \tag{15}$$

and the integrals of the motion

$$\dot{h} = \dot{H} = \dot{\Theta} = \dot{M} = \dot{\Lambda} = 0. \tag{16}$$

The non-dependence of the Hamiltonian on the moment H induces that the variable $\dot{h} = 0$, so this variable is constant, and we can consider any inclination of the orbital plane.

Looking at these equations, note that this first Hamiltonian we just made is not completely separable, as indicated by the subsystem $(\dot{\nu}, \dot{N})$ of (14), which is not decoupled since it contains the radial variable r , and the rotational variable N is not part of the set of integrals of (16). In other words, the first model we have found is of two degrees of freedom (2-DOF), or what is the same, the most basic non-integrable approximate intermediate that we can find from roto-orbital motion. However, by basic we do not intend to say trivial, since we are faced with a model that presents 5 integrals (parameters distinguished) and 3 physical parameters (the moments of inertia). In short, a system that depends on 8 fixed quantities requires a deep analysis and thorough to know all the subcases of its dynamics.

4 Relative equilibria

In this section we are going to determine the families of relative equilibria of the differential system of motion (14) and (15). We start by recovering the classic equilibriums of the roto-orbital problem. The reader can see Appendix A for the unperturbed roto-orbital model and its associated relative equilibria.

4.1 Scenario 1. Extension of classical relative equilibria.

Consider the values for the variables ν and their conjugate moment N , $\nu = 0, \pi$, $N = 0$ or the values $\nu = \pi/2, 3\pi/2$, in the equation of $\dot{\lambda} = 0$ of the differential system (15) so we have that

$$\dot{\lambda} = \frac{\kappa}{r^3} \frac{2\tau}{M} \left(\pm\rho - \frac{1}{3} \right) = 0, \quad (17)$$

so we have the options

$$\cos I = 0 \Rightarrow \Lambda = 0, \quad (18)$$

$$\rho = \frac{1}{3}, \quad \text{only if } \nu = 0, \pi, \quad (19)$$

therefore we have that in the perturbed model there are relative equilibria for $\Lambda = 0$ and there is a family of rigid bodies represented by the condition (19) for any arbitrary value of M , see figure (2).

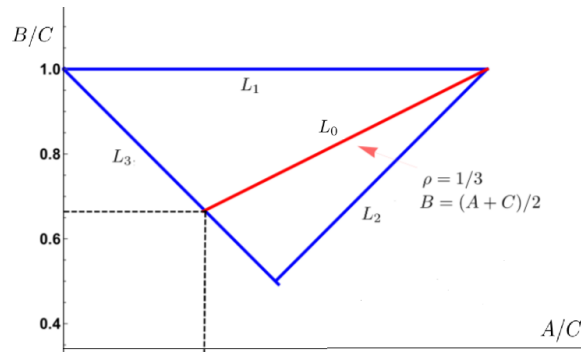


Figure 2: Family of solids represented in the parameter space as the red line L_0 that represents the equation $\rho = 1/3$. L_1 is the line of solids of type *prolate*. L_2 is the solid line of type *flat*. L_3 is the solid line of type *oblate*.

The modules of the radius vectors are given by the expression

$$r = \frac{\Theta^2 + \sqrt{\Theta^4 + 12\kappa\Delta^*}}{2\kappa} > r_p, \quad (20)$$

where

$$\Delta^* = \frac{-\kappa\tau}{3} \left(\frac{-1}{3} \pm \rho \right), \quad (21)$$

where we take the minus when $\nu = 0, \pi$ and the plus if $\nu = \pi/2, 3\pi/2$. So we can establish the following result:

Proposition 4.1. *Let the differential system of motion given by (14) and (15), there are relative equilibria for the classical values $N = 0, \nu = 0, \pi$ or $N = 0, \nu = \pi/2, \nu = 3\pi/2$, where the conditions (18) and (19) hold, and where the radius vectors have as modulus the expression (20).*

These equilibria correspond to the equilibria of [Crespo, Ferrer, 2018], which are called Perpendicular Equilibria ($\Lambda = 0$), and Special Shape Equilibria ($\rho = 1/3$).

These equilibria are also determined in the article by [Kinoshita, 1970], where the so-called *spoke* equilibria are determined, which are equilibria with the secondary body aligned with the radius vector, but for axialsymmetric solids.

4.2 Scenario 2. Relative equilibria with $N = 0$ and $\Lambda \neq 0$.

Next, we begin the study of general relative equilibria in the perturbed model. In the same way as before, we are going to start by analyzing when the differential equation for $\dot{\lambda}$ vanishes.

Estudio de la ecuación $\dot{\lambda} = 0$. We are interested in studying the possible values when $\dot{\lambda} = 0$. In the first place, for any triaxial body, since $\sin 2I = 0$, λ remains fixed for $I = k\pi/2$, so the possible values of the moment are $\Lambda = 0$ and the limiting case $M = |\Lambda|$, which is analyzed in [Crespo, Ferrer, 2018].

Another case for λ to be fixed, and solving for the equation $\dot{\lambda} = 0$ is the expression

$$\cos 2\nu = \frac{3 \sin^2 J - 2}{3\rho \sin^2 J}, \quad (22)$$

where we consider $N \neq M$. We start from the assumption that $N \neq 0$. If we substitute this value in $\dot{\nu}$ we get an expression of the form

$$\dot{\nu} = \frac{6Mqr^3\chi + 4D\kappa\rho\tau(1 - 3\cos^2 I) + 9Mqr^3(\rho - \chi)\sin^2 J}{9\sin^2 J D M^2 \rho r^3} N,$$

so if we want $\dot{\nu} = 0$ then

$$6M^2qr^3\chi + 4D\kappa\rho\tau(1 - 3\cos^2 I) + 9M^2qr^3(\rho - \chi)\sin^2 J = 0,$$

and

$$r_\nu^3 = \frac{-4\kappa D\rho\tau(1 - 3\cos^2 I)}{M^2q(6\chi + 9(\rho - \chi)\sin^2 J)},$$

in moments of inertia

$$r_\nu^3 = \frac{3\kappa ABC(A + B - 2C)(1 - 3\cos^2 I)}{4M^2q((A + B - 2C)C + 3(A - C)(B - C)\sin^2 J)}. \quad (23)$$

This expression must verify the condition of $r_\nu > 0$, which is verified in a certain region. You should also check that $r_\nu > r_p$. Next, we will compare this expression with the one that appears when studying the zeros of $\dot{N} = 0$.

• **Study of equations** $\dot{r} = \dot{R} = \dot{\nu} = \dot{N} = 0$. Apart from the fact that $R = 0$ is immediate, the structure of the system defined for the other three equations suggests that their study goes from the bottom up.

Considering $\dot{N} = 0$. has four factors. In the following it is assumed that $A \neq B$. So, there is only one type of possible solution under study associated with

$$\frac{q}{2AB}M^2 + \frac{9\kappa}{8r^3} \left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) = 0.$$

So we have to

$$r_N^3 = \frac{1}{\epsilon_A} \frac{1 - 3\cos^2 I}{M^2} > 0 \quad (24)$$

where we have introduced ϵ_A as a function of the physical parameters

$$\epsilon_A = \frac{4}{3} \frac{q}{\kappa} \frac{1}{AB},$$

and $1 - 3\cos^2 I > 0$, this means that we have the condition

$$0 < |\Lambda| < \sqrt{1/3} M. \quad (25)$$

We equate the expressions (23) and (24). By clearing and simplifying we are left with $\sin^2 J = 0$, which tells us that $N = M$, therefore it is a borderline case, since it is not in the domain of Andoyer variables and is postponed for a later work. Therefore the only possible case for $\dot{\nu} = 0$ to be checked is for $N = 0$.

Now, if we substitute the condition $N = 0$ into (22), then we have

$$\cos 2\nu = \frac{1}{3\rho} < 1. \quad (26)$$

Therefore, there is a region in the parameter space, which represents a family of solids, where we have relative equilibria for different values of the angle ν . This expression is decisive for all our subsequent analysis. These equilibria correspond to tilted equilibria type 2 of [Crespo, Ferrer, 2018].

Following our analysis, from (24), r_N is a function only of the rotational moment. Therefore, since we also have the physical constraint imposed by the radius of the main body r_p we must also take into account the restriction for rotational integrals. Λ and M :

$$\epsilon_A r_p^3 < \frac{1 - 3 \cos^2 I}{M^2}. \quad (27)$$

Note also that from Eq. (27) the following astrodynamic constraint between r_N and M :

$$M < \frac{1}{\sqrt{\epsilon_A} r_p^{3/2}}, \quad (28)$$

Also, substituting the above expressions in Eq. $\dot{\nu} = 0$ we find that it is satisfied when $N = 0$, when the plane of the body is inclined $\pi/2$ with respect to the plane of angular momentum and therefore $\cos J = 0$.

Finally, considering Eq. $\dot{R} = 0$ we get the equation

$$r\Theta^2 - \kappa r^2 + 3\Delta^* = 0,$$

where the equilibrium radius $r = r_N$ where is a function only of the parameters. So considering the expression for Δ^* when $N = 0$, and also $\cos 2\nu = \frac{1}{3\rho}$ we get that

$$\Theta^2 = \kappa r_N, \quad (29)$$

where r_N is the expression (24), so that

$$\Theta^2 = \frac{\kappa}{(\epsilon_A)^{1/3}} \frac{(1 - 3 \cos^2 I)^{1/3}}{M^{2/3}}, \quad (30)$$

so that the orbital moment is a function of $\Theta = \Theta(\Lambda, M)$, and of the moments of inertia, where $r_N > r_0$, where r_0 is the radius of the main body, and where M checks the condition (28) and Λ checks the condition (25). This last expression expresses the coupling of the dynamic system.

Theorem 4.2. *Let the differential equations of motion be given by the expressions (14) and (15), there are general relative equilibria for the case $\Lambda \neq 0$ when the condition for the rotational angular momentum given by (28), and the condition for the orbital angular momentum given by (30), and also the value of the angle ν is given by the expression (26).*

The condition (26) tells us the following about the equilibria.

From that equation it follows that the line of equation $y = \frac{1}{3}x + \frac{2}{3}$ follows, where $y = B/C$ and $x = A/C$, that is, the normalized moments of inertia. It is also equivalent to $B = (C + A)/2$, (see Fig.3).

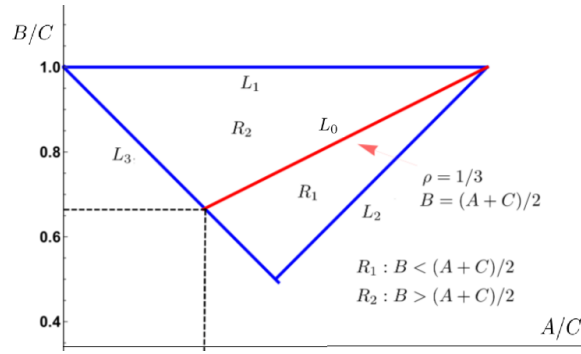


Figure 3: Region of existence R_2 in the parameter space, for relative equilibria so that $\dot{\lambda} = 0$ for case (a) ($N=0$). The red line L_0 represents the equation $\rho = 1/3$.

Since the relative equilibria in the unperturbed model are verified for the values of $N = 0$ and $\nu = \pi/2$, we have that the angle ν fluctuates between $0 < \nu < 35.2644^\circ$ in the plane $N = 0$, therefore the relative equilibria in unperturbed model is bifurcated.

- In the equation of $\dot{\mu}$, we can introduce the equilibrium conditions so that ν fixes ($N = 0$) and λ fixes $\cos 2\nu = 1/3\rho$, so we are left with

$$\dot{\mu} = \frac{2(A+B) - C}{3AB} M q, \quad (31)$$

It is trivial to check that μ behaves as in the classical case.

4.3 Scenario 3. Relative equilibria with $N, \Lambda \neq 0$.

Let us now see the case when $\sin 2\nu = 0$ is verified in the equation of $\dot{N} = 0$. We then have that it can be $\nu = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$, but now we suppose that $N \neq 0$.

4.3.1 SUBCASE $\nu = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$

- **Study of equation $\dot{\lambda} = 0$.** When $\dot{\lambda} = 0$ we get the equation

$$2 - 3 \sin^2 J - 3\rho \sin^2 J = 0, \quad (32)$$

so that

$$\sin^2 J = \frac{2}{3(\rho + 1)} < 1, \quad (33)$$

which is verified in the entire domain of ρ , and from the point of view of conjugate moments

$$\sqrt{\frac{2}{3}}M > N > \sqrt{\frac{1}{3}}M.$$

This last expression induces that the relative equilibria appear in two sections of a parallel phase flow, so they are tilted type 3 equilibria of [Crespo, Ferrer, 2018].

The equation of $\dot{\nu} = 0$ is of the form

$$\frac{q}{D}(1 + \chi) + \frac{\kappa}{r^3} \frac{2\tau}{M^2} \left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) (1 + \rho) = 0,$$

so the radius of the orbit at equilibrium is the expression

$$r_\nu^3 = \frac{3\kappa AC}{4qM^2} (1 - 3 \cos^2 I) > 0, \quad (34)$$

r_ν is just a function of rotational momentum. Therefore, we have the physical constraint imposed by the radius of the main body r_p . We must also take into account the restriction for rotational integrals Λ y M :

$$\epsilon_B r_p^3 < \frac{(1 - 3 \cos^2 I)}{M^2}, \quad (35)$$

where

$$\epsilon_B = \frac{4q}{3\kappa AC},$$

and also $\cos^2 I < 1/3$, that is, $54.7356^\circ < I < 90^\circ$. Then

$$M < \frac{1}{\sqrt{\epsilon_B}} \frac{1}{r_p^{3/2}}, \quad (36)$$

therefore we obtain a bounded condition of the rotational angular momentum. If we isolate the orbital angular momentum from the equation of \dot{R} , the expression remains

$$\Theta^2 = \kappa r_\nu - 3 \frac{\kappa \tau}{r_\nu} (1 - 3 \cos^2 I) \left(\frac{2}{3} - \sin^2 J(1 + \rho) \right).$$

which tells us the dependency with r_ν , and by (33) we get

$$\Theta^2 = \kappa r_\nu,$$

and thus

$$\Theta^2 = \frac{\kappa}{(\epsilon_B)^{1/3}} \frac{(1 - 3 \cos^2 I)^{1/3}}{M^{2/3}}. \quad (37)$$

• **Study of the equation $\dot{\mu} = 0$.** We substitute the values of $\nu = \pi/2, 3\pi/2$ and the expression (33) so we have

$$\dot{\mu} = \frac{(-2A + B + C)q - 3C}{3AC} M, \quad (38)$$

so that $\dot{\mu} \neq 0$.

4.3.2 SUBCASE $\nu = 0, \pi$.

• **Study of the equation $\dot{\lambda} = 0$.** For this case, if we want $\dot{\lambda} = 0$, it must be

$$2 - 3 \sin^2 J + 3\rho \sin^2 J = 0, \quad (39)$$

so that

$$\sin^2 J = \frac{2}{3(1 - \rho)} < 1, \quad (40)$$

therefore we have the condition of ρ and the conjugate moments of the form

$$\rho < \frac{1}{3}, \quad N < \frac{M}{\sqrt{3}}.$$

This last expression induces that the relative equilibria bifurcate in two sections of a parallel phase flow, as described in the article by [Crespo, Ferrer, 2018], Inclined Equilibriums of type 1.

The equation of $\dot{\nu} = 0$ is of the form

$$\frac{q}{D} (1 - \chi) + \frac{\kappa}{r^3} \frac{2\tau}{M^2} \left(\frac{2}{3} - \sin^2 I \right) (1 - \rho) = 0,$$

so the radius of the orbit at equilibrium is the expression

$$r_{\nu 2}^3 = \frac{3\kappa BC}{4qM^2} (1 - 3 \cos^2 I) > 0, \quad (41)$$

$r_{\nu 2}$ it is just a function of the rotational moment. Therefore, we have the physical constraint imposed by the radius of the main body r_p .

We must also take into account the restriction for rotational integrals Λ and M :

$$\epsilon_C r_p^3 < \frac{(1 - 3 \cos^2 I),}{M^2}, \quad (42)$$

where

$$\epsilon_C = \frac{4q}{3\kappa BC},$$

and also $\cos^2 I < 1/3$, that is, $54.7356^\circ < I < 90^\circ$. Then

$$M < \frac{1}{\sqrt{\epsilon_C}} \frac{1}{r_p^{3/2}}, \quad (43)$$

therefore we obtain a bounded condition of the rotational angular momentum. If we isolate the orbital angular momentum from the equation of \dot{R} , the expression remains

$$\Theta^2 = \kappa r_{\nu 2} - 3 \frac{\kappa \tau}{r_{\nu 2}} (1 - 3 \cos^2 I) \left(\frac{2}{3} - \sin^2 J(1 - \rho) \right).$$

which shows the dependency with r_ν , and by (40) we get

$$\Theta^2 = \kappa r_{\nu 2},$$

from the way

$$\Theta^2 = \frac{\kappa}{(\epsilon_C)^{1/3}} \frac{(1 - 3 \cos^2 I)^{1/3}}{M^{2/3}}. \quad (44)$$

• **Study of the equation $\dot{\mu} = 0$.** We substitute the values of $\nu = 0, \pi$ and the expression (33) so we have

$$\dot{\mu} = \frac{(A - 2B + C)q - 3C}{3BC} M, \quad (45)$$

so that $\dot{\mu} \neq 0$.

Theorem 4.3. *Let the differential equations of motion be given by the expressions (14) and (15), there are general relative equilibria for the case of $N \neq 0$ and $\Lambda \neq 0$ for the values of the angle $\nu = \pi/2, 3\pi/2$ or $\nu = 0, \pi$ and when the condition for the rotational angular momentum given by (36) and (43), and the condition for the orbital angular momentum given by (37) and (44) respectively.*

5 Numerical simulation

In this section we are going to show through numerical integrations the differences between the original problem (Full Model-FM) and the model $H_{r,\nu}$. We want to check the effects on the dynamics for various values of dynamic constants of movement (integrals), specifically the rotational angular momentum and physical parameters (moments of inertia), that is, triaxiality.

We are going to analyze two binary systems for the numerical simulations, one formed by the asteroid 11997AE12 and the DART spacecraft and the other by the Didymos-Dimorphos asteroid system. The equilibria under study are those previously analyzed analytically, which were defined as Scenario 2 and Scenario 3 with $\nu = \pi/2$.

5.1 Systems data

Case 1: System 11997 AE12 and spaceship DART

The numerical simulation is first established with a system formed by an asteroid where the main body is spherical with mass $m_p = 3.23492 \cdot 10^{12}$ kg and mean radius $r_p = 0.420$ km and the secondary body is an spaceship called DART with mass $m_s = 624$ Kg and mean radius $r_s = 0.0196$ km and moments of inertia $a = 0.00194 m_s R_p^2$, $b = 0.01196 m_s R_p^2$, $c = 0.01234 m_s R_p^2$.

The gravitation constant takes the value

$$G = 6.67384 \cdot 10^{-11} \text{N m}^2/\text{Kg}^2 = 9.29 \cdot 10^{-28} r_p^3/\text{min}^2 \text{Kg},$$

and the value of $\kappa = 0.003792 r_p^3/\text{min}^2$ y $q = 0.999582$.

Case 2: Binary System Didymos-Dimorphos In this case we have a primary body that has an approximate diameter of 780 m and the secondary body called Dymorphos at a distance of 1.2 km from the main body. The physical parameters for the main body are $m_p=2,253 \cdot 10^{12}$ kg, with an average radius of $r_p=766$ km, and for the secondary body we have the dimensions $x=285.5$ m, $y=231,5$ m, and $z=174.5$ m, with $m_s=2,488 \cdot 10^{11}$ kg, so $a = 0.0132463 m_s r_p^2$, $b = 0.0187063 m_s r_p^2$ y $c = 0.0210626 m_s r_p^2$.

Besides, the simulations have been carried out for five orbital periods. The computations have been developed with a package written in [Wolfram Mathematica 12.0].

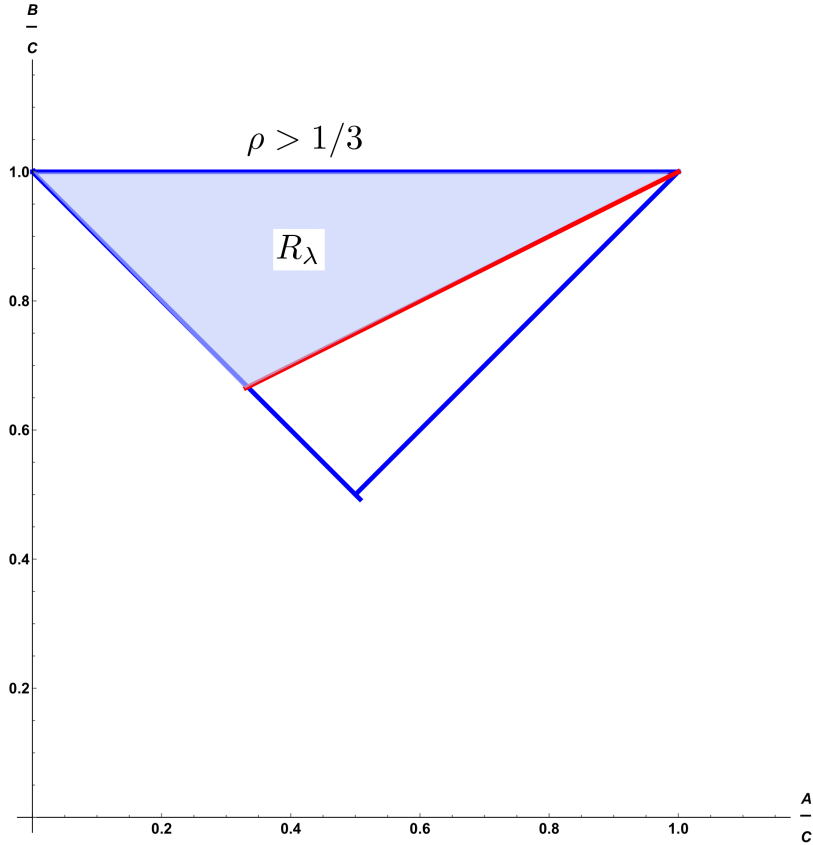


Figure 4: Representation of the secondary bodies (DART and DIMORPHOS) on the parameter space of the moments of inertia. The red line represents the equation $\rho = 1/3$. Note that the closeness of the function line $\rho = 1/3$ indicates a greater triaxiality. We are interested in how this difference in triaxiality affects numerical simulations.

5.2 Data of the variables in the equilibria

- **(Scenario 2)**

Case 1: System 11997 AE12-DART For this equilibrium we take a value for the rotational angular momentum M_0 close to the value of the relative equilibrium determined by the expression (28), so we take the value $M_0 = 0.000034 r_p^2/\text{min}$. The initial values of the angles of the system are

$$\theta_0 = 0, \nu_0 = 34.49^\circ, \mu_0 = 0, \lambda_0 = \frac{\pi}{2}.$$

The value of the angles that define the inclination of the planes of the body and of Andoyer are due to the condition in equilibrium takes the value $J = 90^\circ$, and the angle I is chosen, so we have that

$$I = 70 \frac{\pi}{180} \text{ rad}, \quad J = 90 \frac{\pi}{180} \text{ rad},$$

therefore the conjugate moments have initial values equal to

$$R_0 = 0, \quad N_0 = M_0 \cdot \cos J = 0, \quad \Lambda_0 = M_0 \cdot \cos I = 0.00034 r_p^2/\text{min}$$

In this way we have by the expressions (24) and (29) we have the values $r_{equi} = 2.75 R_p$, and $\Theta_{equi} = 0.077 r_p^2/\text{min}$.

Carrying out a study of the integration times and the time spent on the variable μ around an orbital period, we obtain a rotation period of $T_r = 647 \text{ min} = 10.78 \text{ h}$ and an orbital period of $T_o = 613 \text{ min} = 10.21 \text{ h}$. Then 1:1 resonance is observed.

Caso 2: System Didymos-Dimorphos

In this case we obtain the values of $M_{equi} = 0.0001 r_p^2/\text{min}$, $r_{equi} = 2.93776 r_p$ and $\Theta_{equi} = 0.08 r_p^2/\text{min}$. The values of the initial angles, plane angles, and moments are the same as in the previous case.

For this case we have a rotation period of $T_r = 16.72 \text{ h}$ and an orbital period of $T_o = 11.28 \text{ h}$. We have in this case a 3:2 resonance.

• Scenario 3 with $\nu = \pi/2$

Case 1: System 11997 AE12-DART

In the first place, the value of the rotational angular momentum will be a value close to equilibrium determined by the condition (43), so we take the initial value M_0 equal to $0.00034 r_p^2/\text{min}$.

The initial values of the angles of the system are

$$\theta_0 = 0, \quad \nu_0 = \pi/2, \quad \mu_0 = 0, \quad \lambda_0 = \frac{\pi}{2}.$$

The value of the angles that define the inclination of the planes of the body and Andoyer are for the equilibrium condition with $J = 36^\circ$, and $I = 75^\circ$ chosen, therefore the conjugate moments have initial values equal to

$$R_0 = 0, \quad N_0 = M_0 \cos J = 0, \quad \Lambda_0 = M_0 \cos I = 0.0018 r_p^2/\text{min}$$

In this way we have by the expressions (41) and (44) that $r_{equi} = 2.95 r_p$ and $\Theta_{equi} = 0.08 r_p^2/\text{min}$. The numerical simulation shows for this case a rotation period of $T_r = 553 \text{ min} = 9.21 \text{ h}$ and an orbital period $T_o = 681.6 = 11.36 \text{ h}$.

Case 2: System Didymos-Dimorphos

In this case and following the same previous expressions, we have that the rotational moment takes the value $M_{equi} = 0.0001 r_p^2/\text{min}$, and $r_{equi} = 2.93776 R_p$ and $\Theta_{equi} = 0.08 r_p^2/\text{min}$. The angles of the planes are $J = 41.2^\circ$, $I = 75^\circ$ (chosen). The values of the initial angles and moments are the same as in the previous case. Carrying out a study in the numerical simulation we obtain a rotation period of $T_r = 12.77 \text{ h}$ and an orbital period of $T_o = 12.52 \text{ h}$. Is observed 1:1 resonance.

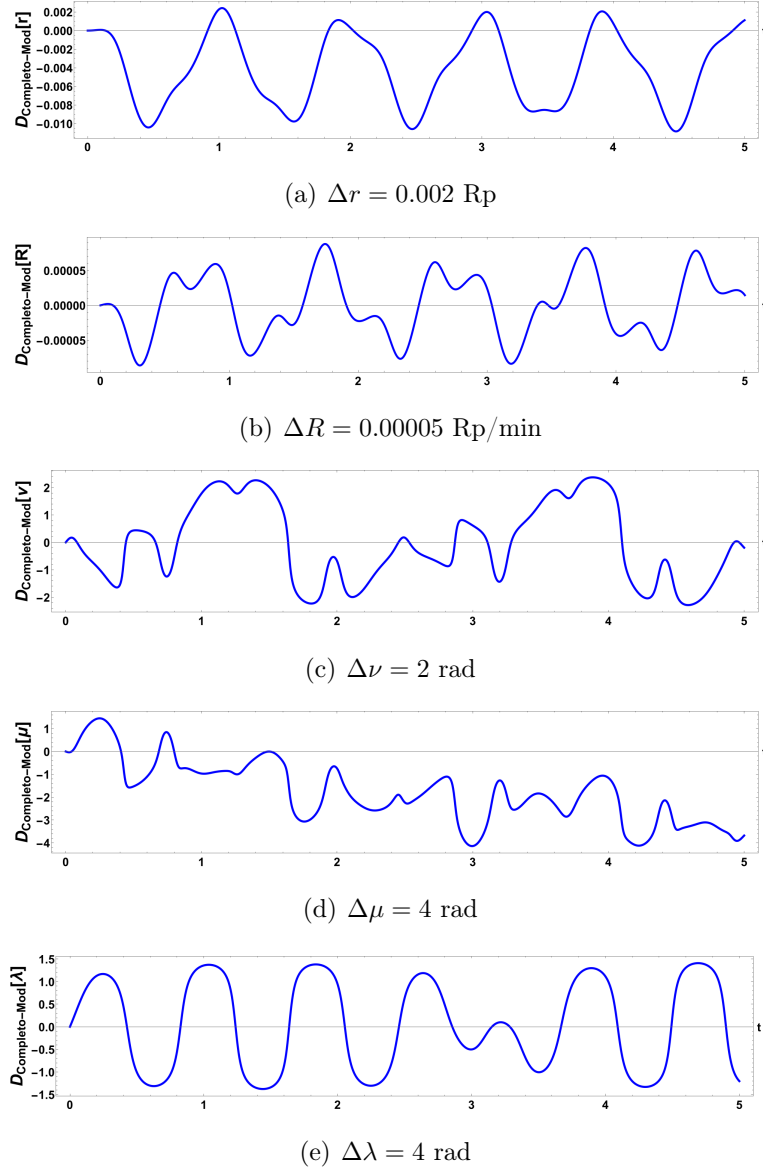


Figure 5: FM vs. Model $H_{r,\nu}$ (Scenario 2) DART $\nu = 34.49^\circ$. $M = 0.00034 r_p^2/\text{min}$, $I = 70^\circ$. We can observe in this figure the differences in equilibria (A) in the orbital variables in the first 2 graphs. The difference in the variable r can be seen from time to time, as well as at the moment R . Taking into account that each orbital period is $T_o = 613 \text{ min} = 10.21 \text{ h}$, then a difference of $0.002 R_p$ is observed in 5 orbital periods. For rotational variables, we can establish that for the variable ν we have a maximum difference of 2 rad, in a semiperiodic movement, for the variable μ there is a maximum difference in the 5 orbital periods of 4 rad, and a descending drift is observed and for the variable λ it is 1.5 rad, and the differences maintain a quasi-periodic movement.

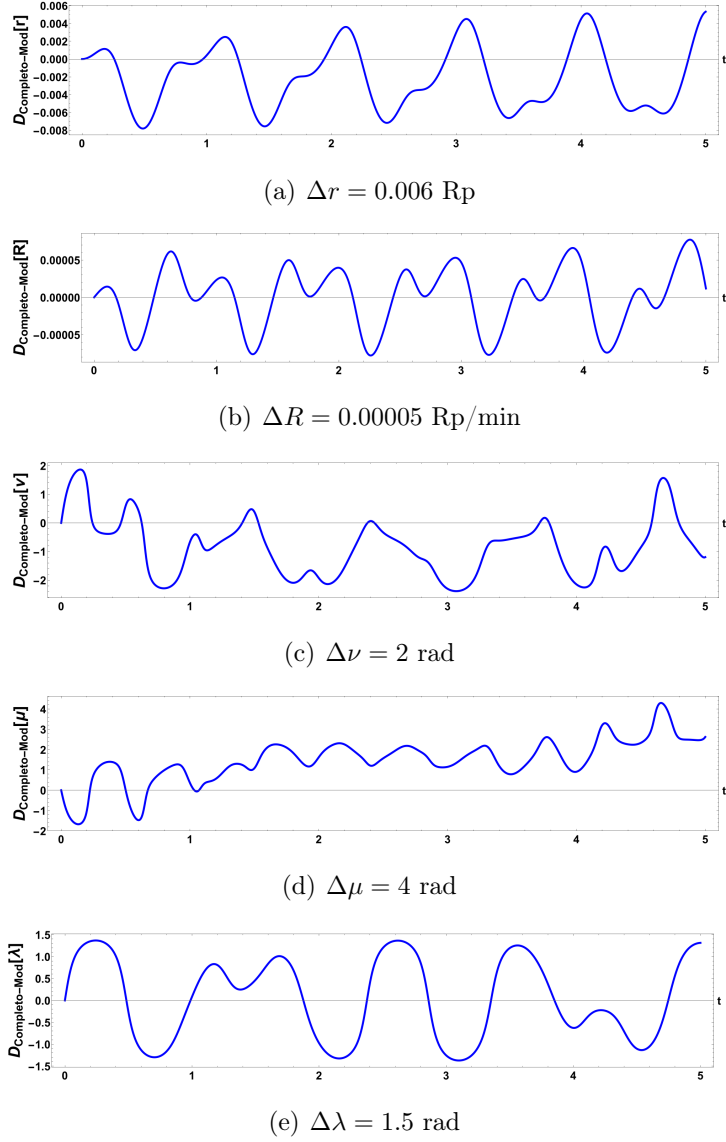


Figure 6: FM vs. model $H_{r,\nu}$. (Scenario 3) DART $\nu = \pi/2$. $M = 0.000034 r_p^2/\text{min}$. $I = 75^\circ$. $J = 36^\circ$, variables ν , μ and λ . We can observe in this figure the differences in equilibria (B). In this case, since the orbital period is $T_o = 681.6 = 11.36 \text{ h}$, the difference in the variable r the differences are periodic in all orbital periods. The maximum difference in 5 periods is $0.006 R_p$. In the rotational variables, which we can see in the same figure, we can establish in the variable ν a maximum difference of 2 rad in a semiperiodic movement or a certain periodicity. Regarding μ the difference is 4 rad. The variable λ reaches a maximum difference of 1.5 rad and there are differences that change from 1 rad in one orbital period to change to a difference of -1 rad that is maintained in one orbital period. A 1:1 resonance is shown in this relative equilibria.

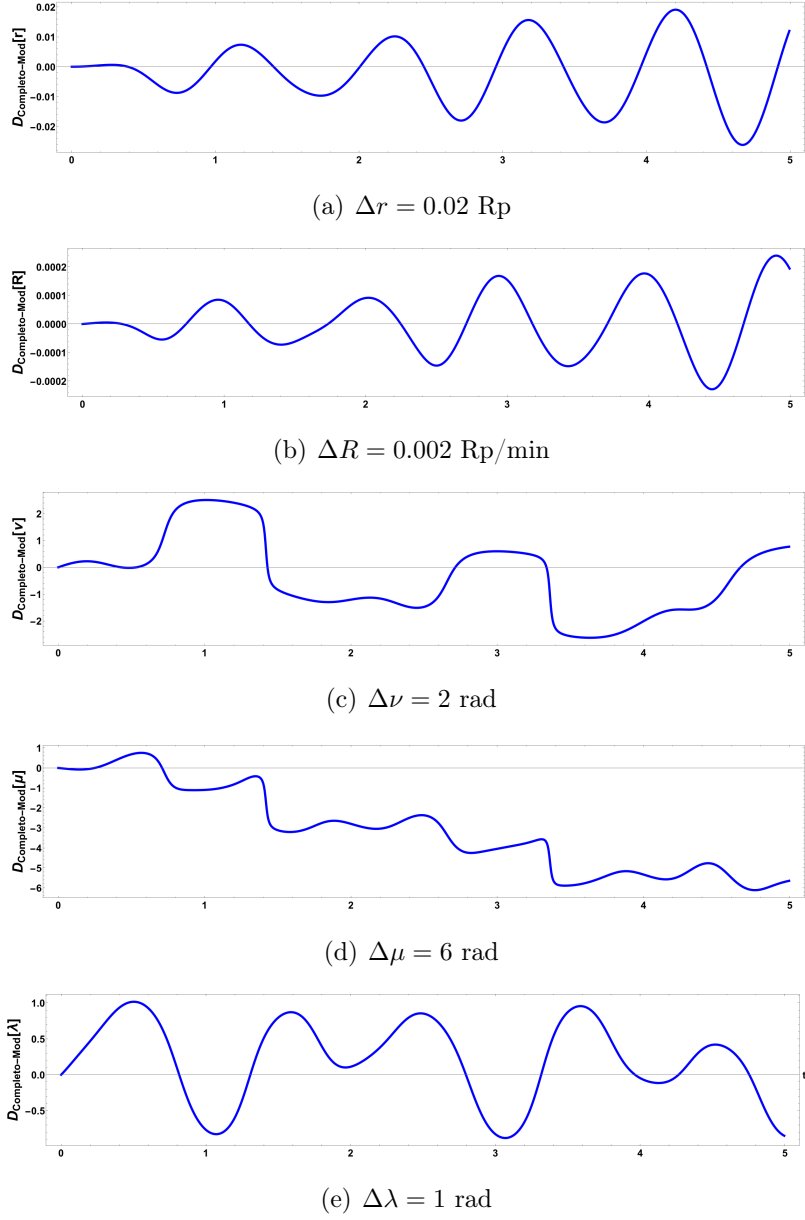


Figure 7: FM vs. Model $H_{r,\nu}$ (Scenario 2) Didymos-Dimorphos system. $\nu = 25.08^\circ$. $M = 0.0001 r_p^2/\text{min}$, $N = 0$. $I = 75^\circ$. We can see in this figure the comparisons in two orbital variables and the three rotational ones. We observe that in the case of equilibrium (A), we can observe how the differences in the orbital variables increase. We have a periodic movement in the variables ν pro with descending drift. In the variable μ a descending drift of up to 6 rad difference and in the variable λ if a periodicity of the differences with a maximum difference of 1 rad is observed.

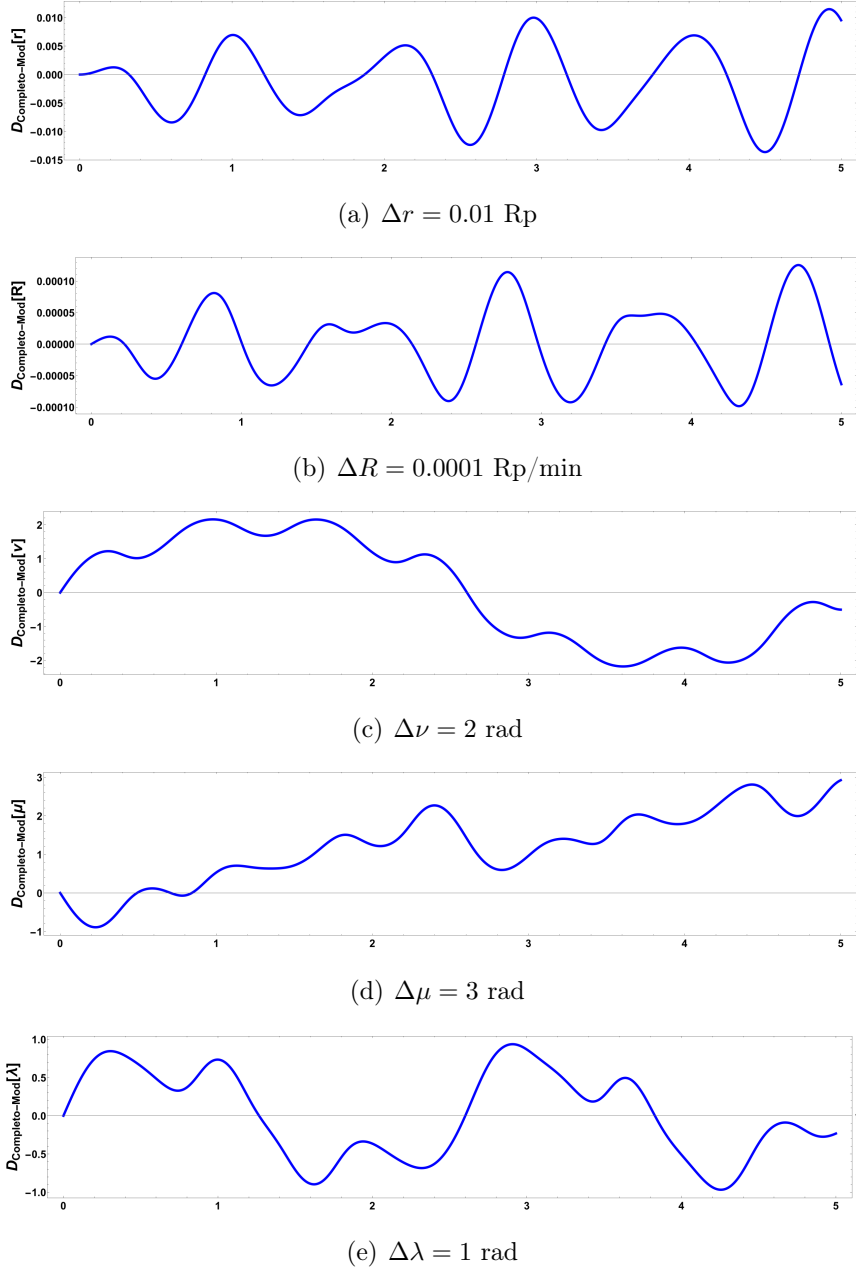


Figure 8: FM vs. Model $H_{r,\nu}$. (Scenario 3) Didymos-Dimorphos case $\nu = \pi/2$. $M = 0.00005 r_p^2/\text{min}$. $I = 25^\circ$. $J = 38^\circ$. We can see in this figure the comparisons in two orbital variables and the three rotational ones. We observe that in the equilibrium case (B), we can observe how the differences in the orbital variables are periodic, contrary to the previous case. We have a periodic movement in the variables ν with a maximum difference of 2 rad. In the variable μ an ascending drift of up to 3 rad difference and in the variable λ if a periodicity of the differences with a maximum difference of 1 rad is observed.

6 Conclusions and future work.

This work is a continuation of other studies already started in [Ferrer, Molero, 2014a] and [Crespo, Ferrer, 2018], where an intermediary model is presented. Our study takes up the concept of an approximate model, introducing a 2-GDL approximation, which unlike previous models, establishes the relative equilibria in the Polar Nodal and Andoyer variables. This makes the study simpler than in other works that define the model with Variables Total Angular Momentum.

We find three relative equilibrium scenarios associated with this model, which are determined with an upper bound condition for the rotational angular momentum and an equation that establishes the coupling of the system. It was to be expected that the Coplanar equilibria in [Crespo, Ferrer, 2018] are outside our domain in Andoyer variables. Numerical analysis close to the relative equilibria show better global results in the case of Scenario 3, which is shown in the study of both the Didymos-Dimorphos system and the 11997 AE12-DART system. The differences observed in the numerical comparisons determine that we have to add the resonant term. In relation to triaxiality, we see that the model behaves better for a more axial-symmetric body such as DART than for a more triaxial body such as Dimorphos.

On the other hand, unlike the Global or Poisson variables, we cannot establish equilibria in the regions with singularities associated with the variables. Still, this roto-orbital model captures the classical equilibria and the classical dynamics of the free rigid solid is not maintained in the determined relative equilibria, since there is a bifurcation of them. This type of degeneration is not the one observed in previous works, so we consider as future work the analysis of additional perturbations with terms of type $\cos 4\nu$, with the intention of trying to determine completely. We also plan to implement applications to cases of artificial satellites, comparing simulations with real observations.

7 Acknowledgments

The support of the research group in applied mathematics of the University of Murcia, E084-06 Applied Mathematics in Science and Engineering of the Faculty of Informatics is gratefully acknowledged.

References

- [Andoyer, 1923] M. H. Andoyer, *Cours de Mécanique Céleste*. Gauthier-Villars, Paris, 1923.
- [Arribas, Elife, 1993] Arribas M., Elife A., *Attitude dynamics of a rigid body on a Keplerian orbit: A simplification*, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy* 55(3):243-247, 1993.
- [Cantero, Crespo, Ferrer, 2018] A. Cantero, F. Crespo, S. Ferrer *The Triaxiality Role in the Spin-Orbit Dynamics of a Rigid Body*, *Applied Mathematics and Nonlinear Sciences*, 3 (1), pages, 187–208, 2018.
- [Cantero, Crespo, Ferrer, 2019] A. Cantero, F. Crespo, S. Ferrer *A triaxial model for the roto-orbital coupling in a binary system*. *Monografías Matemáticas García de Galdeano*, Universidad de Zaragoza, Volumen 42, págs. 35-44, 2019.
- [Crespo, Ferrer, 2018] F. Crespo, S. Ferrer, *Roto-orbital dynamics of a triaxial rigid body around a sphere. Relative equilibria and stability*. *Advances in Space Research*, 61, 2725-2739, 2018.
- [Dell’Elce et al, 2017] L. Dell’Elce a,, N. Baresi b, S.P. Naidu c, L.A.M. Benner c, D.J. Scheeres, *Numerical investigation of the dynamical environment of 65803 Didymos*, *Advances in Space Research*, volumen 59, 1304–1320, 2017.
- [Deprit, Elife, 1993] Deprit, A. and Elife, A. (1993), *Complete reduction of the Euler-Poinsot problem*, *J. Astronaut. Sci.* 41, 603–628.
- [Ferrándiz, 1979] Ferrándiz J. M., *Movimiento de dos sólidos sometidos a atracción Newtoniana. Aplicaciones*. PhD Thesis, Universidad de Alicante, 1979.
- [Ferrer, Molero, 2014a] Ferrer S., Molero F. J., *Intermediaries for Gravity-Gradient Attitude Dynamics I. Action-angle variables*. *Advances in the Astronautical Sciences* **153**, 293-312 (2nd IAA Conference on Dynamics and Control of Space Systems. Roma, Italy. 24-26 March 2014).
- [Ferrer, Molero, 2014b] Ferrer S., Molero F. J. and Crespo F., *Intermediaries for Gravity-Gradient Attitude Dynamics II. The role of the triaxiality*, 24th International Symposium on Space Flight Dynamics (ISSFD). Laurel, Maryland, 5-9 May 2014.
- [Kinoshita, 1970] Kinoshita H., *Stationary motions of an axisymmetric body around a spherical body and their stabilities*, *Publications of the Astronomical Society of Japan*, Vol. **22**, pp. 383–403, 1970.

- [Kinoshita, 1972] Kinoshita H., *Stationary motions of a triaxial body and their stabilities*, Publications of the Astronomical Society of Japan, Vol. **24**, pp. 409–417, 1972.
- [MacCullagh, 1840] MacCullagh, J. *On the rotation of a solid body*. Proceedings of the Royal Irish Academy 2 (1840), 520-545.
- [Oliveira, Prado, 2020] Search for stable orbits around the binary asteroid systems 1999 KW4 and Didymos, *Revista Mexicana de Astronomía y Astrofísica*, volumen 56, 113-128, 2020.
- [Soler, 2016] Soler F. A., *Intermediarios radiales del movimiento roto-traslatorio de satélites artificiales*, Tesis, Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Murcia, 2016.
- [Tisserand, 1891] Tisserand, F.F., *Traité de Mécanique Céleste*, T. II Théorie de la figure des corps célestes et de leur mouvement de rotation. Gauthier Villars, Paris. Reprinted by Jacques Gabay, Paris, 1990.
- [Whittaker, 1937] Whittaker E.,T., *A treatise on the analytical dynamics of particles rigid bodies*. Cambridge Mathematical Library, 1937.
- [Wolfram Mathematica 12.0] Wolfram S., *Wolfram Mathematica 11.0*, 2016. <http://www.wolfram.com/mathematica/resources/>.
- [Zapata and al., 2019] Zapata J. L. Crespo, F., Ferrer S. and Molero, J.. *Relative equilibria of an intermediary model for the roto-orbital dynamics. The low rotation regime*, *Advances in Space Research*, volumen 64, Issue 6, p. 1317-1330, 2019.

A Appendix

A.1 Unperturbed roto-orbital model.

The Hamiltonian of the unperturbed system is given by $\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_R$, (2) and (3),

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \left(R^2 + \frac{\Theta^2}{r^2} \right) - \frac{\kappa}{r} \\ & + \frac{q}{2} \left[\left(\frac{\sin^2 \nu}{A} + \frac{\cos^2 \nu}{B} \right) (M^2 - N^2) + \frac{N^2}{C} \right], \end{aligned} \quad (46)$$

where $q = m/m_s$. The system of differential equations associated with the Hamiltonian (46) is given by

$$\begin{aligned} \dot{r} = R, \quad \dot{\nu} = q N \left(\frac{\sin^2 \nu}{A} + \frac{\cos^2 \nu}{B} \right) + \frac{q N}{C}, \\ \dot{R} = \frac{\Theta^2}{r^3} - \frac{\kappa}{r^2}, \quad \dot{N} = \frac{q(A-B)}{2AB} (M^2 - N^2) \sin 2\nu, \end{aligned} \quad (47)$$

and the squares

$$\dot{\theta} = \frac{\Theta}{r^2}, \quad \dot{\mu} = q \left(\frac{\sin^2 \nu}{A} + \frac{\cos^2 \nu}{B} \right) M, \quad \dot{\lambda} = 0, \quad (48)$$

$$\dot{\theta} = \frac{\Theta}{r^2} \quad (49)$$

with

$$\dot{h} = \dot{H} = \dot{M} = \dot{\Lambda} = 0.$$

The first integrals λ , Λ and M reflect what we already know: that they are associated to the angular momentum vector which is an integral vector of the model. In other words, they tell us that we have an invariant rotational plane.

A.2 Relative equilibria

Relative balances orbital part. The orbital part is Kepler's problem.

We have the following equation when $\dot{R} = 0$ so

$$\frac{\Theta^2}{r^3} - \frac{\kappa}{r^2} = 0, \quad (50)$$

so we have to

$$r = \frac{\Theta^2}{\kappa}, \quad R = 0, \quad (51)$$

which are orbits of constant radius.

Relative equilibria rotational part. The rotational part is the Rigid body in free rotation.

In the generic case ($A \neq B$ are different and $M \neq 0$), we have relative equilibria when $N = 0$ and $\nu = \frac{\pi}{2}k$, ($k = 0, 1, 2, 3$). In other words, we have special periodic orbits $P_i(\mu, \nu, \Lambda, M, N)(t)$ given by:

$$P_1(t) = \left(\frac{qM}{B} t, 0, \Lambda, M, 0 \right), \quad P_2(t) = \left(\frac{qM}{B} t, \pi, \Lambda, M, 0 \right),$$

$$P_3(t) = \left(\frac{qM}{A} t, \pi/2, \Lambda, M, 0 \right), \quad P_4(t) = \left(\frac{qM}{A} t, 3\pi/2, \Lambda, M, 0 \right).$$

Note that for all Λ the value of λ is constant. Let us now analyze the energy integral. Substituting the values in the equilibrium we have the following expression

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \frac{\kappa}{\Theta^2} + \frac{q}{2B} M^2, \quad (52)$$

which depends on the orbital moment Θ and the rotational moment M .

IN MEMORIAM

Excmo. Sr. D. MANUEL SILVA SUÁREZ

Antonio Elipe Sánchez

Presidente de la Academia



El pasado 28 de noviembre, a consecuencia de un ictus cerebral sufrido la semana anterior, falleció nuestro compañero de esta Real Academia de Ciencias de Zaragoza, Manuel Silva Suárez. Lo inesperado de tan trágico desenlace sumió en una profunda consternación a quienes lo conocíamos y, en particular, a toda la Academia de Ciencias.

Manuel Silva nació en Sevilla en 1951, donde cursó brillantemente los estudios de Ingeniería Industrial, siendo de las primeras promociones en las que el título de Ingeniero Industrial lo expidió la Universidad de Sevilla y no la Escuela Especial de Ingenieros, en la que comenzó sus estudios. Vivió en primera persona una transición fundamental en la formación de los ingenieros. Este sentimiento universitario le acompañaría toda su vida. Terminada la carrera, en 1974 marchó a Grenoble, donde obtiene el título de *Ingénieur Automaticien* por el Institut National Polytechnique de Grenoble (1975); decide prolongar su estancia en dicho Instituto, obteniendo en 1978 con su tesis *Contributions à la synthèse programmée des Systèmes Logiques* el título de *Docteur Ingénieur Automaticien* que pudo convalidar por el de Doctor Ingeniero Industrial por la Universidad de Sevilla en 1979.

Su esposa Regina, su compañera vital, lo convenció para no aceptar interesantes ofertas de trabajo que habían surgido en Francia y regresar a España, recalando en la recién creada Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Zaragoza (ETSII), primero como Profesor Agregado y posteriormente como Catedrático de Ingeniería de Sistemas y Automática en 1983. Esta vinculación con Zaragoza ya nunca la perdería, donde se integró perfectamente en la vida académica, profesional, cultural y social zaragozana.

Una vez en Zaragoza desempeña un papel importantísimo en la ETSII; por un lado crea el Grupo de Sistemas y Automática, germen del Departamento de Ingeniería de Sistemas, posteriormente el Grupo de Ingeniería de Sistemas de Eventos Discretos Distribuidos (GI-SED) y el Grupo de Robótica, especializado en lenguajes de programación e integración sensorial, fruto de la evolución temática de su investigación y de sus más de 20 doctorandos, lo que ha hecho posible que la Universidad de Zaragoza sea un referente mundial en el campo de la robótica. No es casualidad que ocupe un puesto relevante en el “Stanford University’s list of the world’s top 2% of scientists”.

Con sus doctorandos, especialmente los primeros, estableció una relación casi paterno-filial, de modo que los fines de semana trabajaban en casa de Manolo (como le llamábamos sus amigos) y ya de paso se quedaban a merendar o cenar, lo que se tradujo en una gran amistad personal de los estudiantes con Manolo y Regina.

Entre sus más de trescientas publicaciones científicas, quizás el tema preferido de Manolo y por el que más reconocido internacionalmente se encuentra, es el de las llamadas *Redes de Petri*, que sentaron las bases de una rama de las desarrollando teoría de sistemas allá por el 1962 y que abrieron nuevas vías para la representación de Sistemas de Eventos Discretos.

Manolo Silva supo ver la importancia de éstas, y desarrolló potentes herramientas de análisis y síntesis de modelos que se aproximan la realidad, así como métodos de optimización y de programación tolerantes a cierta clase de fallos.

Esta teoría tan útil en simulación, robótica e inteligencia artificial fue el objeto de su discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, donde ingresó en la sección de Exactas con la medalla número 19 el 20 de octubre de 2014. El discurso llevó por título *De discreto y fluídos: entre fidelidad y complejidad* y es una excelente y didáctica exposición de los sistemas de eventos discretos y continuos, así como del empleo de las redes de Petri en este campo.

El Profesor Silva ya había sido distinguido previamente. El 14 de noviembre de 2000 ingresó en la Real Academia de Ingeniería de España con el discurso titulado *De la Ingeniería y de los Sistemas de Eventos Discretos*. En ambas Academias, el Profesor Silva tuvo una actividad sobresaliente.

Pero su capacidad de liderazgo fue mucho más allá de la docencia y la investigación. Tuvo una gran visión de futuro de la política académica y de la transferencia de la Universidad a la sociedad. En efecto, En 1987 es elegido de la ETSII, y su actuación fue clave para la transformación de un escuela de ingeniería en el Centro Politécnico Superior que, además de la Ingeniería Industrial, comenzó impartiendo Ingeniería de Telecomunicaciones y un par de años después Ingeniería Informática, con la consiguiente ventaja para los estudiantes de estas carreras que ya no tenían que desplazarse a otras universidades y la repercusión en el tejido empresarial aragonés. Esta preocupación por la industria aragonesa le llevó a proponer al Gobierno de Aragón la creación de un centro de transferencia de tecnología, que se materializaría en el Instituto Tecnológico de Aragón.

Ocupó durante varios años la presidencia del Consejo Asesor de Investigación del Gobierno de Aragón, órgano científico-técnico encargado de la planificación, coordinación y gestión de la política de investigación de la Diputación General de Aragón. También le correspondió la tarea presidir durante esa década de los 90 la Comisión de Investigación e Innovación Tecnológica de la Comisión de Trabajo de los Pirineos.

A pesar de la intensidad de la actividad desarrollada que hemos mencionado, las inquietudes de Manolo Silva iban mucho más allá de la ciencia y la tecnología. Su interés por la Historia (no solo de la técnica) y la cultura en general son bien conocidas. Al Profesor Silva se le puede aplicar la cita de Terencio: “*Homo sum; nihil humani a me alienum puto*” (Soy un hombre; nada humano me es ajeno).

Junto con su buen amigo el Catedrático de Historia Antigua, Guillermo Fatás, dirigió la colección CAI100, un conjunto de 100 breves monografías sobre temas variados interesados en Aragón, como historia, geografía, arte, ciencia, medio ambiente, biografías, economía, costumbrismo, etc. que vieron la luz entre los años 1999 y 2001, con aparición semanal y a un coste casi simbólico, lo que lógicamente repercutió en el elevado número de ventas alcanzado. Tuvieron que seleccionar los temas y autores, y apremiar a estos últimos para que la entrega del manuscrito fuera puntual.

Otra obra importante, por abordar un tema inédito, fue el libro *Uniformes y Emblemas de la Ingeniería Española*. Esta obra se escribió con el mayor rigor historiográfico, lo que le supuso al Profesor Silva el adentrarse en temas para él, en esos momentos, no muy familiares como la vexilología o la heráldica. A propósito de esta obra, aceptó sin dudar mi invitación para impartir la lección de clausura del curso académico en el Centro Universitario de la Defensa a los tenientes de la primera promoción del Grado en Ingeniería de Organización Industrial. Dada su erudición y capacidad de relacionar conceptos y comunicación, dió una lección memorable sobre la evolución de los uniformes de los ingenieros a partir de la uniformidad militar.

Pero sin duda alguna, su mayor contribución a la historia de la técnica es *Técnica e Ingeniería en España*, una extensa y cuidada colección de 11 tomos (más uno inconcluso) de la que sido editor y publicada gracias a la Real Academia de Ingeniería, la Institución “Fernando el Católico” y Prensas de la Universidad de Zaragoza. A lo largo de sus más de 7000 páginas se realiza un trabajo de investigación histórico multidimensional, abarcando lógicamente aspectos técnicos y, además, lingüísticos, filosóficos, científicos, estéticos, económicos y sociológicos. Viendo tan magna obra y cómo está escrita y publicada, hago mía la opinión que un conocido tenía de Manolo: Estaba admirado de “su capacidad de trabajo y de la calidad y minuciosidad con que aborda todas las tareas relacionadas con el proyecto en los aspectos en los que interviene”.

Como ya he mencionado, su interés por la historia no se circunscribía a la técnica. Le interesaba cualquier tema histórico (supongo que espoleado por el Profesor Fatás), desde la Corona de Aragón, a la época del descubrimiento de América, a la colonización americana, a las falacias de la Leyenda negra, etc. Sobre estos temas, en los últimos años, manteníamos largas conversaciones (yo como mero aficionado), e intercambiábamos bibliografía y noticias al respecto.

Pero la calidad humana de Manuel superaba incluso su faceta profesional. Una persona agradable de trato, siempre amable, de conversación amena, pausado, prudente a la hora de dar sus opiniones, incapaz de negarse cuando se le requería para alguna labor y muy detallista. Estoy seguro de que la mayor parte de los académicos echaremos en falta su habitual felicitación navideña con alguno de los belenes de la excelente colección de Manolo y Regina. Siempre serás recordado en nuestra Academia.

Sit tibi terra levis, amice.

Actividades de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza durante el año 2022

Sesiones y actividades corporativas

La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza (en adelante Academia) ha celebrado durante el año 2022 cinco sesiones plenarias, tres de ellas ordinarias y dos extraordinarias.

Las sesiones ordinarias tuvieron lugar el 9 de febrero, el 23 de noviembre, aprobándose entonces la propuesta de tres nuevos académicos de la Sección de Naturales, D. Javier San Román Saldaña, D. Ignacio Pérez-Soba Díez del Corral y Doña Blanca Bauluz Lázaro, y el 14 de diciembre. En esta última se aprobó el nombramiento de D. Juan Pablo Martínez Rica como Académico de Honor.

Las dos sesiones extraordinarias se celebraron en la Sala de Grados de la Facultad de Ciencias. La primera de ellas se celebró el 25 de mayo, a las 19:00 horas. En esta sesión tuvo lugar el ingreso del académico Sr. D. Luis Martín Moreno, que recibió la medalla número 7, siendo contestado su discurso de ingreso por el académico Sr. D. Manuel Asorey Carballeira. En la segunda sesión extraordinaria, celebrada el 9 de diciembre a las 19:00 horas, se entregaron los Premios de Investigación 2022 a los investigadores propuestos por las secciones de Químicas, Sr. D. Juan Mangas Sánchez, y Naturales, Sra. Dña. Sara Palacio Blasco.

Altas y bajas de académicos numerarios, de honor y correspondientes

Bajas, por fallecimiento, de académicos:

D. Manuel Silva Suárez, de la sección de Exactas, fallecido el 28 de noviembre, quien desde su ingreso en la Academia el 20 de octubre de 2014 había ocupado la medalla número 19.

Bajas, a petición propia, de académicos:

Dña. Gloria Cuenca Bescós, de la sección de Naturales, causó baja el 4 de julio. Desde su ingreso en la Academia el 15 de diciembre de 2021, había ocupado la medalla número 38.

D. Juan Pablo Martínez Rica, de la sección de Naturales, causó baja el 24 de octubre. Desde su ingreso en la Academia el 24 de octubre de 2002, había ocupado la medalla número 36.

D. Juan A. Marín Velázquez, de la sección de Naturales, causó baja el 24 de noviembre. Desde su ingreso en la Academia el 10 de abril de 1997, había ocupado la medalla

número 15.

Dña. María Luisa Peleato Sánchez, de la sección de Naturales, causó baja el 13 de diciembre. Desde su ingreso en la Academia el 16 de junio de 2011, había ocupado la medalla número 21.

Ingreso de académicos numerarios:

El 25 de mayo el académico electo Sr. D. Luis Martín Moreno presentó su discurso de ingreso “*Inteligencia Artificial aplicada a las Ciencias: Conceptos básicos y ejemplos*”, recibiendo la medalla número 7, siendo respondido su discurso por el académico Sr. D. Manuel Asorey Carballeira.

Financiación

En el año 2022 los premios de investigación se financiaron a través del convenio con la Fundación San Valero y las publicaciones de la Academia a través del Decanato de la Facultad de Ciencias.

Durante este año se ha seguido una política activa de búsqueda de nuevas fuentes de financiación, con reuniones del Sr. Presidente y otros miembros de la junta directiva con el Sr. Alcalde de Zaragoza, D. Jorge Azcón, y con miembros de su equipo; y con el consejero de la Diputación General de Aragón, D. Joaquín Olona, con quien hay un compromiso de colaboración en 2023.

Publicaciones de la Academia

Se ha publicado el volumen 76 de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, correspondiente a 2021.

Asimismo, se ha publicado el discurso de ingreso del académico Sr. D. Luis Martín Moreno, y la respuesta al mismo de académico Sr. D. Manuel Asorey Caraballeira.

Organización de conferencias y eventos

La Academia durante 2022 ha organizado dos ciclos de divulgación científica de tres conferencias cada uno, que se desarrollaron en primavera y otoño, en las instalaciones de la Obra social de Ibercaja del Patio de la Infanta, c/ San Ignacio de Loyola 16, a las 19 horas.

Ciclo de conferencias: “Algunos retos actuales de la Física”

Organizado por la Sección de Físicas, el ciclo de primavera se desarrolló en con los títulos de conferencias y protagonistas siguientes:

2 de marzo: *El bosón de Higgs y las pandemias*, impartida por Álvaro de Rújula, miembro del Instituto de Física Teórica, CSIC - Universidad Autónoma de Madrid.

9 de marzo: *Una incursión en lo pequeño: Magnetismo en el siglo XXI*, impartida por Manuel Vázquez Villalabeita, profesor de investigación del CSIC en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

16 de marzo: *Computación de futuro. ¿Cómo funciona un ordenador cuántico?*, impartida por María José Martínez Pérez, investigadora distinguida del CSIC en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón.

Ciclo de conferencias: “Salud humana y microorganismos. Dimensión científica y social”

Organizado por la Sección de Naturales, el ciclo de otoño se desarrolló en con los títulos de conferencias y protagonistas siguientes:

18 de octubre: *Las enfermedades infecciosas y la salud global*, impartida por Margarita del Val Latorre, investigadora científica del Centro de Biología Molecular Severo Ochoa (CSIC).

25 de octubre: *La microbiota humana, un cambio de paradigma en la medicina personalizada*, impartida por Ignacio López Goñi, catedrático de Microbiología, Departamento de Microbiología y Parasitología y director del Museo de Ciencias de la Universidad de Navarra.

3 de noviembre: *Ciencia, charlatanería y comunicación en el ámbito de la biomedicina*, impartida por Javier Ordóñez, catedrático emérito de Lógica y Filosofía de la Ciencia de la UAM.

Premios de investigación de la Academia

Cumplidos los trámites exigidos de entrega de un artículo de su ámbito y especialidad para su publicación en la Revista de la Academia, en la sesión extraordinaria de 23 de noviembre se procedió a la exposición de los trabajos y a la entrega de los Premios de investigación de la Real Academia de 2022 que correspondieron a:

Por la Sección de Químicas: Sr. D. Juan Mangas Sánchez, Profesor de Investigación del Instituto Universitario de Investigación Mixto ISQCH (Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea), que presentó su trabajo: “*Cascadas catalíticas en síntesis quirral*”.

Por la Sección de Naturales: Sra. Dña. Sara Palacio Blasco, Investigadora Ramón y Cajal en el Instituto Pirenaico de Ecología, que presentó su trabajo: “*Vida al límite: mecanismos, evolución y amenazas para la vida vegetal en suelos ricos en yeso*”.

Honores, distinciones y nombramientos a académicos

El académico Sr. D. Ricardo Ibarra García ha sido galardonado con el premio “Salvador Velayos 2022”, del Club Español de Magnetismo (CEM).

El académico Sr. D. José Luis Serrano Ostáriz ha recibido el premio 2022 de la Real Sociedad Española de Química a su “Carrera distinguida”, así como el “2022 Alfred Saupe Preis”, otorgado por la “Alfred Saupe Foundation” junto a la “German Liquid Crystal Society (DFKG)” a científicos de excelencia en todas las áreas de investigación y tecnología que involucran cristales líquidos y mesofases.

El académico Sr. D. José Luis Simón Gómez ha sido galardonado con el “Premio Aragón de Medio Ambiente” del año 2022.

Participación en la organización de conferencias y congresos

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo ha sido miembro del comité organizador de los congresos:

- *IV Seminario Jibiri*, celebrado en la Universidad de Zaragoza en junio.
- *XXVIII Encuentro de Topología*, celebrado en la Universidad de Zaragoza en octubre, siendo el coordinador del comité organizador.
- *X Encuentro de Jóvenes Topólogos*, celebrado en la Universidad de Zaragoza en octubre.

Además, ha sido miembro del comité científico de los congresos:

- *Congreso Bienal de la Real Sociedad Matemática Española RSME2022*, celebrado en Ciudad Real en enero, donde organizó la sesión especial “Topological structures in algebra, combinatorics and geometry”.
- *Sixteenth International Conference Zaragoza-Pau on Mathematics and its Applications*, celebrado en Jaca en septiembre, donde organizó la sesión especial de Álgebra y Geometría.

El académico Sr. D. Manuel Asorey Carballeira ha sido miembro del comité organizador de los congresos:

- *Quantum Effective Field Theory and Black Hole Tests of Einstein Gravity*, celebrado en SISSA, Trieste, en septiembre.
- *Estate Quantistica 2022: International School on Gravity, Cosmology and Mathematical Physics*, celebrado en Scalea, Italia, en junio.
- *TAE2021-International Workshop on High Energy Physics*, celebrado en Benasque, en septiembre.

Además ha sido miembro del comité asesor del congreso *XLIX International Meeting on Fundamental Physics*, celebrado en Benasque, en septiembre.

La académica Sra. Dña. María Teresa Lozano Imízcoz ha sido miembro del comité científico del congreso *Conformal Geometry and Low Dimensional Manifolds, held in honour of Professor Antonio F. Costa*, celebrado en Ávila del 27 de junio al 1 de julio.

El académico Sr. D. José Luis Simón Gómez ha sido el coordinador del comité organizador del congreso *Iberfault 2022. IV Reunión Ibérica sobre Fallas Activas y Paleosismología*, celebrado en Teruel, del 7 al 10 de septiembre..

Conferencias y cursos impartidos por nuestros académicos

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo ha impartido las conferencias invitadas:

- Curso titulado *Morsification*, en el congreso “IV Seminario Jibiri”, celebrado en Zaragoza en junio.
- *Torsion of Jacobians and embedding of plane curves*, en el congreso “Conformal Geometry and Low Dimensional Manifolds”, celebrado en Ávila en julio.
- *Topology, combinatorics and arithmetics of line arrangements of odd regular polygons*, en el congreso “Aspects réels de la Géométrie”, celebrado en Marsella en noviembre.
- *Topology of arrangements of curves in surfaces*, en el congreso “Complex and symplectic curve configurations”, celebrado en Nantes en diciembre.

El académico Sr. D. Manuel Asorey Carballeira ha impartido las siguientes conferencias invitadas:

- *New Aspects of Higher Derivative Theories*, en la “Conference on Quantum Gravity, Cosmology and Black Holes”, celebrada en CMA-UBI, Covilha, Portugal, del 14 al 18 de marzo.

- *Aspects of Quantum Field Theory*, en el congreso “Estate Quantistica 2022: International School on Gravity, Cosmology and Mathematical Physics”, celebrado en Scalea, Italia, del 13 al 17 de junio.
- *Overview: Euclidean approach to Quantum Field Theories*, en el congreso “Quantum Theory and Applications”, celebrado en Policeta, San Rufo, Italia, del 17 al 24 de junio.
- *New aspects of higher derivative theories*, en el “Workshop on Standard Model and Beyond”, celebrado en Corfu, Italia, del 28 de agosto al 8 de septiembre.
- *Trace anomaly and induced action for a metric-scalar background*, en el congreso “Quantum Effective Field Theory and Black Hole Tests of Einstein Gravity”, celebrado en SISSA, Trieste, del 12 al 16 de septiembre.
- *Edge States in Quantum Hall effect*, en el congreso “Prime Matters”, celebrado en el IFT, Madrid.

El académico Sr. D. Juan Cacho Palomar ha impartido las conferencias invitadas:

- *Diferentes lugares, diferentes vides, diferentes vinos*, en la sede de la Universidad de la Experiencia de Calatayud, el 3 de febrero, y en la sede de la Universidad de la Experiencia de Borja el 3 de marzo.
- *El vino en la cultura mediterránea*, dentro del ciclo de conferencias “Los martes del Paraninfo, cita con los Profesores Eméritos”, en el edificio Paraninfo de Zaragoza, el 29 de marzo.

El académico Sr. D. José F. Cariñena Marzo ha impartido la conferencia invitada *A geometric approach to Sundman transformation for systems of second-order differential equations*, en el Congreso Congreso “New Trends in Quantum Physics”, celebrado en Zaragoza los días 5 y 6 de mayo.

El académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo ha impartido las conferencias invitadas:

- *Non-group gradings on simple Lie algebras*, en la sesión especial sobre “Álgebras no asociativas”, el “Congreso Bienal de la Real Sociedad Matemática Española (RSME2022)”, celebrado en el campus de Ciudad Real de la Universidad de Castilla La Mancha, del 17 al 21 de enero.
- *Gradings on simple Lie algebras*, en el seminario online “Quadratic Forms, Linear Algebraic Groups and Beyond”, de la University of Ottawa, Canadá, el 26 de enero; y en el Tianyuan Mathematical Center in Southeast China (online), el 28 de febrero.

- *Tensor categories, algebras, and superalgebras*, en la Universidad de Málaga, el 21 de junio, en el congreso “Non Associative Algebras and Related Topics. (In honour of Alberto Elduque, on the occasion of his 60th birthday)” celebrado en la Universidade de Coimbra del 18 al 22 de julio, y en el seminario online “Lie and Jordan Algebras and their Representations” de la Universidade de Sao Paulo, el 18 de agosto.
- *Quaternions and octonions*, en la Harbin Normal University (China, online), el 13 de diciembre.

La académica Sra. Dña. María Teresa Lozano Imízcoz ha impartido la conferencia invitada *On integral groups and 3-dimensional orbifolds*, en el congreso “Conformal Geometry and Low Dimensional Manifolds. A hybrid conference in honour of Antonio F. Costa”, celebrado en Ávila, del 27 junio al 1 julio.

El académico Sr. D. Luis Oro Giral ha impartido las conferencias:

- *Mechanistic Studies on Rhodium N-Heterocyclic Carbene Catalysis*, en la “Conference on Recent Innovations in Chemical Science”, Periyar Iniversity, Salem, India, 24 de marzo de 2022 (virtual).
- *Química, Medioambiente y Desarrollo Sostenible*, en “Los Martes del Paraninfo: Cita con los Profesores Eméritos”, Zaragoza, 5 abril, y en la Universidad de la Experiencia, en Teruel el 8 de junio y en Jaca el 13 de octubre.

El académico Sr. D. Andrés Pocoví Juan ha impartido la charla-taller *El cuaderno de campo de A. P. J.*, en el Geoparque UNESCO de los Pirineos, el 27 de mayo.

El académico Sr. D. José Luis Serrano Ostáriz ha impartido las conferencias invitadas:

- *Multifunctional Materials Based On Mesogenic Structures That Mimic Macroscopic Tools And Devices*, en un ciclo de conferencias de la Real Sociedad Española de Química en la Universitat de les Illes Balears, celebrado en Palma de Mallorca el 7 de junio.
- *Ionic and Covalent Liquid Crystals Based on Pillar[5]arene and Coumarin containing Promesogenic Units*, en la “28th International Liquid Crystal Conference (ILCC2022)”, celebrada en Lisboa (Portugal), del 24 al 29 de julio.
- *Multifunctional Materials Based On Mesogenic Structures That Mimic Macroscopic Tools and Devices* (“Saupe Award Lecture”), en la 48 conferencia de la “German Liquid Crystal Society”, celebrada en Würzburg (Alemania), del 28 al 30 de julio.

- *Multifunctional Materials Based On Mesogenic Structures That Mimic Macroscopic Tools And Devices*, en el “Department of Chemical Engineering and Chemistry” de la “Technische Universiteit Eindhoven” (Países Bajos), el 14 de diciembre.

El académico Sr. D. José Luis Simón Gómez ha impartido las conferencias invitadas:

- *Evolución geológica de la Cordillera Ibérica y su impronta en la región de Aliaga*, dentro del 55º Curso de Geología Práctica de la Universidad de Verano de Teruel, en Aliaga (Teruel), el 15 de julio.
- *Qué es un Geoparque. Incorporar la Memoria de la Tierra a nuestra cultura científica*, dentro de la “Jornada sobre Geoparques y Geoturismo” en La Alberca (Salamanca), el 28 de abril.

El académico Sr. D. José S. Urieta Navarro impartió el seminario *Escalado del proceso electroquímico. Del laboratorio a la producción industrial* los días 23, 24 y 28 abril de 2022, dentro de las actividades complementarias del Máster de Química Industrial de la Universidad de Zaragoza.

Otras contribuciones relevantes de nuestros académicos

El académico Sr. D. Manuel Asorey Carballeira ha sido evaluador del Programa COST de la Union Europea, del Programa Margarita Salas de la Universidad de Valladolid, de la Agencia FONDECYT – CONCYTEC (Perú) y del sistema italiano de investigación: ANVUR - Valutazione della Qualità della Ricerca.

El académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo organiza la XVIII temporada del *Taller de Talento Matemático*, actividad dirigida a estudiantes de secundaria, desde 3º de ESO hasta 2º de Bachillerato, así como la *Fase Aragonesa de la Olimpiada Matemática Española*.

El académico Sr. D. José Luis Simón Gómez ha publicado el libro *El terremoto de Used de 1953: ciencia y memoria*. Dicho libro fue presentado en una sesión abierta a todo el público y que contó con la participación, muy interesante e informativa, de habitantes de la población indicada, que hicieron amena y personalizada dicha sesión.

Composición de la Academia a 31 de diciembre de 2022

Junta de Gobierno

<i>Presidente:</i>	D. Antonio Elipe Sánchez
<i>Vicepresidente:</i>	D. Fernando José Lahoz Díaz
<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. Alberto Elduque Palomo

Académicos Numerarios y de Honor

A fecha 31 de diciembre de 2022 hay 30 académicos de número, 3 académicos de honor y 4 académicos nombrados que no han leído su discurso. Se listan a continuación por secciones citando número de medalla y fecha de ingreso o de nombramiento.

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. José Esteban Galé Gimeno	(medalla 10)	31 enero 2018

*En esta sección hay una vacante

Sección de Físicas**

<i>Presidente:</i>	D. Pablo Javier Alonso Gascón	(medalla 35)	16 mayo 2002
<i>Académicos:</i>	D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz	(medalla 14)	11 mayo 2000
	D. José Fernando Cariñena Marzo	(medalla 33)	6 noviembre 2001
	D. Juan Bartolomé Sanjoaquín	(medalla 3)	27 octubre 2016
	D. Ricardo Ibarra García	(medalla 20)	19 diciembre 2016
	D. Manuel Asorey Carballeira	(medalla 18)	27 mayo 2021
	D. Luis Martín Moreno	(medalla 7)	25 mayo 2022
	D. Fernando María Luis Vitalla		Electo el 11 de noviembre de 2020

**En esta sección hay dos vacantes

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	(medalla 2)	3 mayo 2017

Sección de Naturales***

<i>Presidenta:</i>	Doña María Victoria Arruga Laviña	(medalla 34)	10 diciembre 2015
<i>Académicos:</i>	Doña María Caridad Sánchez Acedo	(medalla 9)	12 diciembre 2000
	D. Andrés Pocoví Juan	(medalla 28)	4 abril 2019
	D. José Luis Simón Gómez	(medalla 12)	13 julio 2020
	D. Javier San Román Saldaña		<i>Electo el 9 de noviembre de 2022</i>
	D. Ignacio Pérez-Soba Díez del Corral		<i>Electo el 9 de noviembre de 2022</i>
	Doña Blanca Bauluz Lázaro		<i>Electa el 9 de noviembre de 2022</i>

***En esta sección hay tres vacantes.

Académicos de Honor

D. Luis Joaquín Boya Balet	16 mayo 2019
D. Rafael Núñez Lagos Roglá	9 octubre 2019
D. Juan Pablo Martínez Rica	14 diciembre 2022

Académicos Correspondientes

A fecha de 31 de diciembre hay 47 académicos correspondientes que se han distribuido por secciones y ordenados por fechas de nombramiento

Sección de Exactas

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. 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)
D. Jesús Sanz Serna	(24 octubre 2018)

Sección de Físicas

D. Alberto Galindo Tisaire	(1 octubre 1967)
D. Eusebio Bernabeu Martínez	(1982)
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 Sasturaín	(3 junio 2015))
D. Antonio Hernando Grandes	(16 Febrero 2017))
D. Francisco Javier Solís Céspedes	(4 Octubre 2017)

Sección de Químicas

D. Ekkehardt Hahn	(13 junio 2002)
D. Pierre Braunstein	(13 junio 2002)
D. José María Ordovás Muñoz	(13 febrero 2008)
Doña M ^a 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. 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)
Doña Gloria Cuenca Bescós	(4 julio 2022)
D. Juan Marín Velázquez	(24 noviembre 2022)
Doña María Luisa Peleato Sánchez	(13 diciembre 2022)

Zaragoza, diciembre de 2022

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

Abstract

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 Editor
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 \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

Se recomienda que el texto de los trabajos, redactados en español, inglés o francés, no exceda de 25 páginas, siendo preferible una extensión de 6 a 20 páginas como promedio. El texto de cada página ocupará una caja de 16×25 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 formatos EPS, PDF, PNG, JPG. Los apéndices, si los hay, se incluirán al final del texto, después de la bibliografía.
- E) Para las referencias bibliográficas se recomienda el uso de $\text{BIB}_{\text{T}}\text{E}_{\text{X}}$ con los estilos `amsplain` o `amsalpha`.

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. *A Ciencia Cierta* – Academia Malagueña de Ciencias.
2. *Acta Botanica Barcinonensia* – Dep Biología Vegetal. Univ. Barcelona.
3. *Anales del Jardín Botánico de Madrid*
4. *Anales UNED Calatayud*
5. *Animal Biodiversity and Conservation* – Museu de Zoologia
6. *Anuari de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona*
7. *Boletín de la Academia Malagueña de Ciencias*
8. *Boletín Geológico y Minero* – Instituto Geológico y Minero de España
9. *Collectanea Botanica* – Institut Botànic (Barcelona)
10. *Collectanea Mathematica* – Universitat de Barcelona
11. *Extracta Mathematicæ* - Universidad de Extremadura
12. *Gaceta de la Real Sociedad Matemática Española*
13. *Lucas Mallada: Revista de Ciencias* – Inst. Est. Altoaragoneses.
14. *Manuals del Museu* – Museu de Ciències Naturals de Barcelona
15. *Memòries de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts De Barcelona*
16. *Naturaleza Aragonesa* – Sociedad de Amigos del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza.
17. *Trabajos de Geología* – Universidad de Oviedo
18. *Zoologia Bætica*. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

**Relación de revistas internacionales que recibe en intercambio la Biblioteca
de la Academia de Ciencias**

1. *Abhandlungen der Senckenberg für Naturforschung* – Senckenberg Research Institute
2. *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragæ*
3. *Acta Geologica Polonica* - Warszawa
4. *Acta Mathematica Hungarica*
5. *Acta Mathematica Sinica* - New Series China
6. *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires*
7. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie A*
8. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie B*
9. *Annales Fennici Mathematici*
10. *Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ. Mathematica Dissertationes* – Helsinki, Suomalainen Tiedeakatemia
11. *Annali del Museo Civico di Storia Naturale “Giacomo Doria”*
12. *Arkiv För Matematik*
13. *Atti della Accademia Ligure di Scienze e Lettere. Serie VII*
14. *Boletín de la Sociedad Matemática Mexicana. Tercera Serie.*
15. *Brenesia: Revista de Biodiversidad y Conservación* – Museo Nacional de Costa Rica
16. *Bulletin de la Classe de Sciences – Academie Royale de Belgique – Bruxelles*
17. *Bulletin of the American Mathematical Society. New Series*
18. *Bulletin of the London Mathematical Society*
19. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences*
20. *California Agriculture* – University of California
21. *Commentationes Mathematicæ : Annals of the Polish Mathematical Society, Series I*
22. *Dædalus - Journal of the American Academy of Arts and Sciences*
23. *Doriana - Supplementa agli Annali del Museo Civico di Storia Naturale “G. Doria”*
24. *Facta Universitatis - Series: Mathematics And Informatic* – University of Nis, Serbia
25. *Filomat* – University of Nis, Serbia
26. *Folia Zoologica* – Czechoslovak Academy of Sciences
27. *Functiones et Approximatio Commentarii Mathematici* - Poznań
28. *Glasnik Matematički Serija III-* Zagreb

29. *Hiroshima Mathematical Journal*
30. *Hokkaido Mathematical Journal*
31. *Jahrbuch Bayerische – Akademie der Wissenschaften*
32. *Jahrbuch der Akademie der Wissenschaften in Göttingen*
33. *Journal of the London Mathematical Society*
34. *Klapalekiana – Czech Entomological Society*
35. *Lecturas Matemáticas - Colombia*
36. *Mathematical Reports – Romanian Academy*
37. *Palæobiodiversity and Palæoenvironments – Senckenberg Research Institute*
38. *Proceedings of the London Mathematical Society*
39. *São Paulo Journal of Mathematical Sciences*
40. *SUT Journal of Mathematics - Science University of Tokio*

