



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Farmacia y Bioquímica

Centro de Investigación y Apoyo a la Educación Científica

Cátedra de Química Orgánica I

Departamento de Química Orgánica

Tesis Doctoral:

**Estructura y Reactividad del Benceno. Su Enseñanza y
Aprendizaje en un Curso Universitario de Química Orgánica.**

Andrea S. Farré

Buenos Aires, 2013

Directora: Dra. María Gabriela Lorenzo

*A toda la gente que me quiere como soy y respeta la libertad
que tengo para expresarme.*

Agradecimientos

Son muchas las instituciones y las personas a las que tengo que agradecer, espero de acordarme de todas.

Dentro de las instituciones:

A la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires, específicamente al Centro de Investigación y Apoyo a la Educación Científica, a la Cátedra de Química Orgánica I y al Departamento de Química Orgánica por el lugar que me dieron para desarrollar mi doctorado y por el aprendizaje que resultó mucho más amplio que lo específicamente estudiado en el doctorado. También por la oportunidad de trabajo que me brindó la Cátedra al finalizar la beca para poder seguir desarrollando mi investigación.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica que me becó y me permitió comenzar a realizar el doctorado en forma full time.

A ADEQRA que gracias a su excelente servicio de comunicación vía mail por el cual me pude enterar de la existencia de la beca doctoral.

A los lugares en donde me formé académicamente a lo largo de mi vida: A la escuela N° 64 “Teniente General Pablo Ricchieri”, al Superior de Comercio “Libertador General San Martín”, a la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas y la Facultad de Humanidades y Artes de la Universidad Nacional de Rosario y a la Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales. Lo que aprendí en mi paso por la Universidad Nacional de Rosario, tanto en la escuela secundaria como en la facultad, nunca lo voy a poder terminar de agradecer en mi vida. La excelente formación que tuve en la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas que complementó mis ansias de saber creo que fueron el puntapié para que hoy me dedique a la investigación.

Con respecto a la gente que quiero agradecer, la lista aun es mucho más extensa, muchas son las personas que me ayudaron a llegar a la concreción de este trabajo:

Para empezar, tengo que agradecer a mi familia de origen, que me hizo rebelde y me ayudó a no quedarme con lo primera explicación que encuentre sino buscar más allá. A mi papá, a mi mamá y a mis hermanos y abuelos, en especial a la Ñata, a quien todavía recuerdo diciéndome que estudie. Y le hice caso, seguí estudiando.

A Juan Pablo, mi amor, nunca hubiera podido llegar a doctorarme si no hubiera sido por él. Me apoyó en todas mis decisiones, me alentó cuando me cansaba, me aguantó que trabajara fines de semana (este es el último, te prometo, que este es el último).

A mis amigas de siempre en Rosario, Silvina, Clarisa, Griselda, y a la ahora canadiense María Silvia que las recuerdo casi todos los días. A mis compañeras becarias de la Cátedra de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la UBA, con las cuales nos hicimos el aguante, a Vero, que se volvió a Paraná, a Sol, a María, a Jime con las que compartimos penurias, alegrías, picadas y cervezas. A Nadia y a Cruz, que se incorporaron después pero me une a ellas los mismos sentimientos.

A la gente de la Cátedra: A todos el personal full time que me bancó y a todos los ayudantes de segunda con quienes compartí alguna que otra charla más de una tarde/noche.

A la Rossi, que me apoyo desde que entré, y por encontrar siempre en ella una palabra de aliento y apoyo con una visión conciliadora y tranquilizante.

Por último y con cartel francés, a Gabriela, mi directora, que defendió con uñas y dientes este área en la Facultad para que podamos trabajar juntas y porque me enseñó muchas cosas de mí que no sabía.

El hombre es un ser anfibio que vive a un tiempo en dos mundos: el mundo de lo dado y el mundo de lo hecho por él mismo; el mundo de la materia, la vida y la conciencia, y el mundo de los símbolos. En nuestro pensar utilizamos un repertorio de sistemas que son símbolos: el lenguaje, las matemáticas, el arte pictórico, la música, el ritual y lo demás. Sin tal sistema de símbolos no habría arte, ni ciencia, ni filosofía, ni siquiera tendríamos los rudimentos de la civilización: en otras palabras, descenderíamos a la animalidad.

Aldous Huxley

Es imprescindible que se formen espíritus críticos rebeldes frente a la injusticia, sensibles al sufrimiento ajeno, con sentido y afán creador y con fe en el progreso del país.

Risieri Frondizi

Índice de Contenidos.

Resumen.	1
Capítulo I. Introducción: Enseñanza y aprendizaje de la estructura y reactividad del benceno en un curso universitario de Química Orgánica.	3
1. Educación universitaria masiva y de calidad.	5
2. Química Orgánica I en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.	7
3. Las fuentes de dificultades para el aprendizaje de la Química Orgánica.	10
a. Particularidades del contenido de Química Orgánica.	10
b. Enseñanza de la Química Orgánica.	13
c. Teorías implícitas y explícitas de los alumnos en el aprendizaje de la Química Orgánica.	14
4. El objeto de estudio y las preguntas que guiaron la investigación.	16
5. Objetivos de la investigación.	19
6. Actividades y metodología.	20
7. Organización general.	22
Capítulo II. De la construcción del conocimiento químico: El caso del benceno y la sustitución electrofílica aromática.	25
1. Transposición didáctica sensu lato, vigilancia epistemológica: El rol de la Historia, la Epistemología y la Filosofía de la Química.	27
2. Metodología.	27
3. Resultados y discusión.	31
a. Surgimiento de las fórmulas estructurales.	31
b. Determinación de una estructura y una fórmula para el benceno.	41
c. Los orígenes de la investigación sobre los mecanismos de reacción.	65

4. El estudio de la sustitución electrofílica aromática.....	76
5. Conclusiones y Reflexiones finales	98
Capítulo III. Los libros de texto universitarios en la construcción del objeto de enseñanza	103
1. La transposición didáctica y los libros de texto universitarios de ciencia.....	105
a. Los libros de texto de Química en la universidad.....	107
b. Historia y la Epistemología de la Química y la naturaleza de la ciencia que se comunica.....	109
c. Formas de comunicar la experimentación y su relación con la naturaleza de la ciencia.....	111
2. Metodología.....	115
a. Materiales para el análisis.....	115
b. Procedimiento.....	117
3. Resultados y Discusión.....	118
a. La construcción realizada por los libros de texto del objeto de enseñanza..	118
b. La naturaleza de ciencia comunicada.....	144
4. Conclusiones y reflexiones finales.....	168
Capítulo IV. Transposición didáctica y conocimiento didáctico del contenido químico a partir del análisis del discurso.....	171
1. La transposición didáctica y el conocimiento didáctico del contenido químico.....	173
2. Antecedentes y dificultades en la documentación del CDC.....	175
3. Desarrollo de una nueva metodología para documentar el CDC en uso.....	180
a. Detección de las ideas centrales a través de la cronogénesis: Aportes de la TD y el AD.....	180
b. La documentación del CDC en uso: Aportes del AD para responder la ReCo	182
c. A modo de síntesis: La propuesta metodológica.....	193

4. Conclusiones y reflexiones finales.....	195
Capítulo V. El conocimiento didáctico en uso sobre la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática.	197
1. La investigación sobre la transposición didáctica y el conocimiento didáctico del contenido de Química Orgánica	199
2. Metodología	201
a. El escenario de investigación.....	201
b. Participantes	201
c. Procedimiento.....	202
3. Resultados y discusión.....	202
a. Ideas centrales del tema compuestos aromáticos	202
b. Conocimiento didáctico en uso de las características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática.....	208
4. Conclusiones y reflexiones finales.....	246
Capítulo VI. De la Química Orgánica enseñada a la Química Orgánica aprendida.	259
1. La influencia del CDC en uso en el aprendizaje de los estudiantes.....	261
2. El aprendizaje de la Química Orgánica en el nivel superior.	263
3. Conocimientos previos sobre la aromaticidad, el benceno y su reactividad....	269
a. Estudio I: Las ideas previas sobre aromaticidad.....	270
b. Estudio II: Los conocimientos previos sobre la fórmula del benceno.	274
c. Estudio III: Profundizando el estudio de los conocimientos previos sobre el benceno y su fórmula.....	287
d. A modo de síntesis: Los conocimientos previos sobre la aromaticidad, el benceno y su reactividad.	306
4. La forma en que los alumnos construyen conocimiento en el momento de la clase y la influencia del docente.	307

5. El saber aprendido por los alumnos sobre la sustitución electrofílica aromática. .	
.....	321
a. Estudio IV: Tareas de demanda cognitiva creciente con diseño intersujeto.	322
b. Estudio V: Tareas de alta demanda cognitiva y diseño intrasujeto.....	341
c. Estudio VI: Análisis de casos.	352
d. Resumiendo resultados: Lo que los alumnos aprenden sobre los compuestos aromáticos y la sustitución electrofílica aromática.	370
6. Conclusiones y reflexiones finales.....	372
Capítulo VII. Conclusiones y perspectivas.	377
1. El recorrido desde el objeto de saber hasta el saber aprendido.	379
a. Paralelismos entre el desarrollo histórico de los conceptos y su transposición en los libros de texto.....	379
b. Las relaciones establecidas entre los libros de texto y el saber enseñado en clase.....	383
c. Vinculaciones establecidas entre la enseñanza y el aprendizaje.	384
d. Correspondencias en la construcción de modelos consensuados en la historia y las dificultades de aprendizaje de los estudiantes.....	388
e. La naturaleza de la ciencia en el camino de la construcción del objeto de saber hasta el saber aprendido por los estudiantes.....	388
f. Aportes metodológicos surgidos en este recorrido.	390
2. Recomendaciones para la enseñanza.	391
3. Perspectivas.....	394
Referencias bibliográficas.....	397

Índice de figuras.

Figura I-1. Condición final de los alumnos de Química Orgánica expresada en porcentajes anuales sobre el total de inscriptos en los últimos cinco años.	9
Figura I-2. Fuentes de dificultades en la Química Orgánica.	10
Figura I-3: Objeto de estudio de la Didáctica de las Ciencias.	17
Figura I-4: Objeto de estudio de esta investigación.	19
Figura I-5: Abordaje metodológico de esta investigación.	20
Figura II-1. Surgimiento de las fórmulas utilizadas en Química Orgánica.	32
Figura II-2. Distintos tipos de fórmulas para el ácido acético (Kekulé, 1867, p. 58).	33
Figura II-3. Izquierda: representaciones del metanol (esprit-de-bois) y del etanol (alcool). Derecha: representación de la glucosa (glycose). En todas ellas el oxígeno se representa con peso equivalente de ocho. (Couper, 1858, p.480 y p.487).	38
Figura II-4. Representaciones del 1-propanol (27), 2-propanol (28), acetona (29) (Kekulé, 1865, p. 110, las aclaraciones son más).	39
Figura II-5. De izquierda a derecha, arriba: metano, dióxido de carbono, metanal, abajo: alcohol metílico, ácido metanoico, ácido carbónico (Loschmidt, 1861, p. 7, las aclaraciones son más).	39
Figura II-6. Representación del 1,2-etanodiol (Crum Brown, 1861, p. 24).	40
Figura II-7. Representación del ácido salicílico. El oxígeno se representa con peso equivalente de ocho (Couper, 1858, en Benfey, 1963, p.135).	43
Figura II-8. De izquierda a derecha: benceno representado como dialeno (schema 181), núcleo de seis carbonos y benceno representados con círculos (schema 184 y 185), representaciones de fenol y anisol (schema 186 y 187, Loschmidt, 1861, reimpr.1913, pp. 58-60).	43
Figura II-9. Fórmulas tipo salchicha en la que se representan los enlaces simples y dobles alternados. La segunda (2. Chaine fermée) simboliza al benceno (Kekulé, 1865, p.108).	44
Figura II-10. Izquierda: Hipótesis hexagonal (Kekulé, 1865, p. 553) y modelos moleculares dispuestos con hidrógenos en los vértices de un hexágono. Derecha:	

Hipótesis triangular (Kekulé, 1865, p. 554) y modelos moleculares dispuestos con dos tipos de hidrógenos (interiores y exteriores).....	46
Figura II-11. Fórmulas presentadas en el libro de texto de Kekulé (1866, p. 496).	46
Figura II-12. Hipótesis propuestas en el marco de la teoría estructural.	47
Figura II-13. Fórmula electrónica abreviada del benceno (Fry, 1921, p.50).	49
Figura II-14. a. Fórmula propuesta por Crocker (1922, p. 1620). b. Foto de modelo utilizado por Crocker (1922, p.1621). c. Fórmula propuesta por Armit y Robinson en 1925.	51
Figura II-15. Propuesta de Ingold del <i>estado mesomérico</i>	51
Figura II-16. Estructura del benceno sugerida por Pauling (1926, p. 1140). Las líneas representan las órbitas de los electrones y los círculos negros los núcleos atómicos. .	52
Figura II-17. Las cinco estructuras canónicas contribuyentes (Pauling y Wheland, 1933, p.364).....	54
Figura II-18. Fórmulas presentadas en la introducción por Pauling y Wheland (1933, p.362).....	54
Figura II-19. Benceno en su estado mesomérico (Ingold, 1934, p. 247).....	57
Figura II-20. Productos de la ozonólisis del <i>o</i> -xileno propuestos por Levine y Cole (1932, p. 339).....	57
Figura II-21. Representación de los orbitales σ y π del benceno (Coulson, 1953, p. 224).	61
Figura II-22. Apariencia de los orbitales moleculares π del benceno (Coulson, 1953, p. 226).....	61
Figura II-23. Equilibrio tautomérico explicado por Lapworth (1898, pp. 446-447, los puntos entre los elementos representan enlaces).	66
Figura II-24. Representación del equilibrio tautomérico. Las uniones simples se representan en la unión de los vértices y las dobles en la unión de un lado del triángulo (Lapworth, 1898, p. 448).	66
Figura II-25. Explicación “mecánica” de las reacciones de <i>escisión</i> (Lapworth, 1898, p. 452).....	67

Figura II-26. a. Formación de cianohidrinas (Lapworth, 1920, p.2), b. Hidratación de compuestos carbonílicos (p.3), c. Adición de HCN sobre compuestos carbonílicos α , β insaturados (p. 4).....	68
Figura II-27. Algunos ejemplos de compuestos conjugados, de su polarización y de la forma en que reaccionan (Robinson, 1920, pp. 3-4).....	70
Figura II-28. Conjugación reinterpretada a partir de los aportes de Thomson, Lewis y Langmuir (Kemark y Robinson, 1922, p. 433).	70
Figura II-29. Clasificación de efectos polares en los sustratos (Ingold, 1934, p. 233). ..	74
Figura II-30. Influencia del sustituyente sobre la velocidad en función de la orientación. (Holleman, 1924, p. 202).	79
Figura II-31. Producto hipotético de la primera etapa adición de bromo al clorobenceno (Holleman, 1924, p. 193).	79
Figura II-32. Aplicación de la teoría de las polaridades alternantes a los compuestos aromáticos (Lapworth, 1920, pp. 14-15).....	80
Figura II-33. a. Hipótesis testeadas por Ingold. b. Explicación de Robinson (Brock, 1998, Saltzman, 1980).	81
Figura II-34. Distribución de los electrones π en bencenos sustituidos (Hückel, 1935, p. 358).....	83
Figura II-35. Justificación de la orientación en la sustitución de derivados del benceno monosustituidos (Price, 1941, p. 53).....	85
Figura II-36. Estructura en la que el reactivo se une covalentemente al benceno (Wheland, 1942, p. 901).	86
Figura II-37. Postulación del mecanismo de nitración por Hughes, Ingold y Reed (1950, p. 2400).....	87
Figura II-38. Representación de la hiperconjugación del grupo metilo (Ferguson, 1951, p. 55).....	88
Figura II-39. Fragmento de la tabla presentada para dar cuenta de los efectos de polarización del reactivo atacante (Ferguson, 1951, p. 59).	88
Figura II-40. Formas resonantes de los halobencenos (Ferguson, 1951, p. 61).....	89

Figura II-41. Fragmento de la figura presentada por Fukui y otros (1952, p. 723) en la que se muestra la distribución de la densidad de los electrones fronteras. Señalando con • la posición con mayor densidad.	90
Figura II-42. Densidad de electrones frontera en algunos derivados monosustituídos del benceno (Fukui y otros, 1954, p.1437).	91
Figura II-43. a) Interacción entre el reactivo y el compuesto aromático, b) complejo π , c) complejo σ (Nelson, 1956, p.150).	94
Figura II-44. Representación esquemática de los posibles roles de los complejos metaestables y los estados de transición en las reacciones de sustitución electrofílica aromática (Nelson, 1956, p. 154).	95
Figura II-45. Mecanismo propuesto por Olah (1971, p. 247).	96
Figura II-46. a) Curva de energía potencial (parte izquierda) de la reacción con un estado de transición de alta energía que se asemeja a los reactivos (complejo π). b) Curva de energía potencial (parte de la izquierda) de una reacción con un estado de transición de mayor energía que resulta similar al complejo σ (Olah, 1971, p. 247). ...	96
Figura III-1. Modelos de ciencia comunicados en las narrativas experimentales.	112
Figura III-2. Diagrama energético de orbitales moleculares del benceno (L14, p. 505).	127
Figura III-3. Esquema de la reacción de sustitución presentado en L3 (p. 10).	132
Figura III-4. Mecanismo de sustitución con formación una halogenosal intermedia (L4, p. 445).	132
Figura III-5. Mecanismo de reacción presentado por L7 (p. 1127).	133
Figura III-6. a. Mecanismo de la sustitución aromática electrófila (L9, p. 497). b. Diagrama energético para la sustitución electrofílica del benceno (L9, p. 494).	135
Figura III-7. Representación del desplazamiento electrónico para un compuesto unido a un ligando X electronegativo (L3, p. 27).	139
Figura III-8. Estructuras resonantes del nitrobenzono (L5, p. 567).	139
Figura III-9. Hiperconjugación del tolueno (L7, p. 1138).	140
Figura III-10. Fórmulas de las estructuras contribuyentes de los iones de transición correspondientes a la nitración del nitrobenzono (L8, p. 562).	140

Figura III-11. Efecto inductivo y estructuras hiperconjugadas del intermediario de reacción de la sustitución con orientación <i>para</i> -. (L9, p. 516).....	141
Figura III-12. Diferentes representaciones de la estructura del benceno presentadas en los libros de texto.	155
Figura III-13. Gráfico sobre el número de representaciones del benceno y la función que cumplieron en los libros de texto analizados.....	156
Figura III-14. Tabla empleada para presentar resultados experimentales (la misma es explicada en el texto, en donde se citó la fuente de los datos, L3, p. 1130).	163
Figura III-15. Forma de presentación de los resultados de obtención de los diferentes isómeros en bencenos sustituidos (L11, p. 728).	164
Figura III-16. Imágenes presentadas en los libros actuales. a. Diagrama orbital de la reacción (L15, p.722). b. Modelo de esferas del catión arenio (L12, p. 411). c. Mapa de potencial electrostático del catión propanoilo sobre un modelo de bolas y varillas (L16, p. 494).....	164
Figura V-1. Ritmo de introducción de las ideas centrales por los docentes (D1 a D5) en las clases.	205
Figura V-2. Promedio de los porcentajes del tiempo de la clase destinados para desarrollar las distintas ideas centrales (Los números de las ideas centrales –1 a 9– corresponden a los indicados en la Cuadro V-2).....	205
Figura V-3. Patrón temático intertextual de la idea central características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos. Para simplificar el gráfico sólo se explicitaron las relaciones nominales (<i>ATR</i> : atributiva, <i>CL</i> : clasificadora), taxonómicas (<i>M</i> : merónimo, <i>EJ</i> : Muestra o ejemplo) y lógicas (<i>AD</i> : <i>adición</i> , <i>CAUSA/CONSEC</i> : causa/consecuencia, <i>ID</i> : identidad), y no se hace lo mismo con las relaciones de transitividad y circunstanciales, las cuales se las puede inferir por el uso de flechas.	209
Figura V-4. Patrón temático intertextual de la idea central sustitución electrofílica aromática. Para simplificar el gráfico sólo se explicitaron las relaciones nominales (<i>ATR</i> : atributiva, <i>CL</i> : clasificadora), taxonómicas (<i>M</i> : merónimo, <i>EJ</i> : Muestra o ejemplo) y lógicas (<i>AD</i> : <i>adición</i> , <i>CAUSA/CONSEC</i> : causa/consecuencia, <i>ID</i> : identidad), y no se hace lo mismo con las relaciones de transitividad y circunstanciales, las cuales se las puede inferir por el uso de flechas.	210

Figura V-5. Representación realizada por D1.	213
Figura V-6. Representación realizada por D1.	213
Figura V-7. Representaciones utilizadas por D1.	214
Figura V-8. Representación del mecanismo realizado por D1.	216
Figura V-9. Representación del mecanismo realizado por D2.	217
Figura V-10. Representaciones empleadas por D3.	218
Figura V-11. Segundo paso del mecanismo representado por D5.	218
Figura VI-1. Modelo de procesamiento de la información (Johnstone, 1991, 1993). .	261
Figura VI-2. Histograma de frecuencias del número de requisitos mencionados para considerar a un compuesto como aromático.	271
Figura VI-3. Respuestas de los alumnos, se encuadran en ellas frases o palabras que pudieron haber sido confundidas con otras similares y correctas.	273
Figura VI-4. Porcentaje de elección en función de la fórmula.	276
Figura VI-5. Porcentaje de respuestas en función del número de justificaciones seleccionadas.	277
Figura VI-6. Gráfico de las frecuencias relativas de elección de cada una de las afirmaciones por respuesta.	277
Figura VI-7. Análisis de correspondencia de las justificaciones seleccionadas por los alumnos y la asistencia a la clase teórica y el estudio previo a la clase de seminarios (Las etiquetas indican si las justificaciones fueron seleccionadas –Sí– o si no lo fueron –No. Se señalaron las asociaciones descritas en el texto).	280
Figura VI-8. Análisis de correspondencia de las justificaciones seleccionadas por los alumnos (Las etiquetas indican si las justificaciones fueron seleccionadas –Sí– o si no lo fueron –No. Se marcan las asociaciones y los números corresponden a los grupos que se mencionan en el texto).	282
Figura VI-9. Gráfico del análisis de correspondencia entre las fórmulas y las justificaciones seleccionadas por los alumnos (Las etiquetas indican si las justificaciones fueron seleccionadas –Sí– o si no lo fueron –No. Se señalaron las asociaciones descritas en el texto).	286
Figura VI-10. Fórmulas utilizadas por los alumnos para responder sobre la composición del benceno.	291

Figura VI-11. Gráfico de los porcentajes de respuestas incorrectas sobre la longitud de enlace carbono-carbono en cada grupo.....	293
Figura VI-12. Gráfico de los porcentajes de respuestas incorrectas sobre la representación de la resonancia en cada grupo.	296
Figura VI-13. Imágenes escaneadas de las fórmulas utilizadas por los alumnos para responder sobre la forma en que se puede representar el carácter resonante del benceno (entre paréntesis se indican los porcentajes de uso de cada una de ellas). .	299
Figura VI-14. Gráfico de los porcentajes de respuestas incorrectas sobre la reactividad en cada grupo.	300
Figura VI-15. Análisis de correspondencia entre las respuestas de los alumnos de los tres grupos. (Se señalaron las asociaciones descritas en el texto)	301
Figura VI-16. Gráfico de distribución de frecuencias de las representaciones realizadas por los alumnos.	303
Figura VI-17. Gráfico del análisis de correspondencia entre las respuestas a la Tarea 3 y la Tarea 4 (Las etiquetas de los datos de la tarea 4 corresponden a las denominaciones dadas a las fórmulas en la Figura VI-16).....	305
Figura VI-18. Distintas formas en que se presentó la información en los apuntes.	311
Figura VI-19. Ejemplo de notas explicativas en el mecanismo de reacción (Apunte del alumno 4).....	312
Figura VI-20. Heterogeneidad de los apuntes tomados por los alumnos de D2.	313
Figura VI-21. Mecanismo planteado por el alumno 3 empleando la fórmula de Robinson.	314
Figura VI-22. Híbrido de resonancia planteado como equilibrio en las notas del alumno 15.	315
Figura VI-23. Inconsistencia en los requisitos de un compuesto aromático presentes en el apunte del alumno 16.....	315
Figura VI-24. Apuntes en los que se incluyó la información destacada por D1.....	316
Figura VI-25. Aclaración sobre la carga del intermediario realizada por el alumno 7.	317
Figura VI-26. Parafraseo de las argumentaciones.....	318
Figura VI-27. Diferencia entre alumnos que cursaban por primera vez (alumna 6) y recursaban la asignatura (alumna 5).....	320

Figura VI-28. Respuestas a la Tarea 5.....	324
Figura VI-29. Uso de los sistemas de nomenclatura.	325
Figura VI-30. Porcentaje de los errores cometidos por los alumnos en la Tarea 4 (se diferencian los errores cometidos en la formulación de los correspondientes al nombre del producto).....	326
Figura VI-31. Respuestas a la Tarea 6.....	327
Figura VI-32. Calificación de las respuestas sobre la generación de los electrófilos y el mecanismo propiamente dicho.....	327
Figura VI-33. Calificación de las respuestas sobre generación del electrófilo.....	328
Figura VI-34. Histograma de frecuencias del número de errores en el mecanismo de la SEA, en función del sustrato.....	328
Figura VI-35. Clasificación de los errores en el mecanismo de reacción (Porcentaje de ocurrencia).....	329
Figura VI-36. Porcentaje de errores observados en las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia intermediario en función del sustrato reaccionante.	331
Figura VI-37. Análisis de correspondencia de los errores en la orientación planteada y las estructuras contribuyentes en función del sustrato (O1: no se plantean todas las orientaciones, O2: se plantean todas las orientaciones, O3: las orientaciones planteadas no se corresponden con el producto mayoritario, C1: el intermediario no se plantea como un híbrido de resonancia, C2: las estructuras contribuyentes no son coherentes, C3: no se representan todas las estructuras contribuyentes, C4: se incluyen más estructuras contribuyentes).....	332
Figura VI-38. Ejemplos de casos en los que se constató alguna lógica subyacente a las estructuras contribuyentes incoherentes.	333
Figura VI-39. Respuestas a la Tarea 7.....	335
Figura VI-40. Confusión entre la estabilización del sustrato y el intermediario debido la resonancia.	336
Figura VI-41. Relación errónea entre el número de estructuras contribuyentes, la estabilidad del sustrato y su reactividad.....	337
Figura VI-42. Confusión en la estabilidad de las estructuras contribuyentes.....	337
Figura VI-43. Errores en la asignación de cargas en las estructuras contribuyentes...	338

Figura VI-44. Análisis de correspondencia de la calificación de las diferentes tareas del estudio IV.....	340
Figura VI-45. Calificación de las respuestas en función del sustrato.	343
Figura VI-46. Histograma de frecuencias del número de errores incurridos en la representación del intermediario según el sustrato.....	344
Figura VI-47. Errores en las estructuras contribuyentes (C2: al menos una de las estructuras planteadas no poseen lógica, C3: no se incluyen estructuras muy contribuyentes, C4: se plantean estructuras de más).....	345
Figura VI-48. Ejemplos de intermediarios en los que se incluyeron estructuras contribuyentes con dobles enlaces entre el carbono del anillo y el sustituyente.....	346
Figura VI-49. Respuestas a la tarea 9.	347
Figura VI-50. Respuestas a la tarea 10.	348
Figura VI-51. Análisis de correspondencia de la calificación de las diferentes tareas del estudio V para el caso del sustrato genérico orientador <i>orto-, para-</i>	350
Figura VI-52. Análisis de correspondencia de la calificación de las diferentes tareas del estudio V para el caso del sustrato genérico orientador <i>meta-</i>	351
Figura VI-53. Predicción de productos principales de isómeros del dimetoxibenceno en la que se representa dos veces el mismo producto (alumna 2).	354
Figura VI-54. Respuesta a la Tarea 12 de la Alumna 47.	356
Figura VI-55. Fragmentos de las respuestas de los alumnos 12 y 20 a la Tarea 12.	357
Figura VI-56. Fragmento de la respuesta de la Alumna 18 a la Tarea 12.....	358
Figura VI-57. Fragmento de la respuesta de la Alumna 4 a la Tarea 12.....	359
Figura VI-58. Justificación de la velocidad diferencial de reacción de los isómeros del dimetoxibenceno mediante los efectos directores del sustrato y por planteo del intermediario a partir del anisol (Alumna 68).....	360
Figura VI-59. Justificación esgrimida por la Alumna 58.....	361
Figura VI-60. Fragmentos de las respuestas de las Alumnas 6 y 59.....	362
Figura VI-61. Respuesta de la Alumna 2 a la Tarea 12.	363
Figura VI-62. Ejemplos de respuestas en las que se pudieron recordar los requisitos para que los compuestos sean considerados aromáticos pero no fueron correctamente comunicados o transferidos a los casos particulares.....	365

Figura VI-63. Ejemplos de respuesta en donde la regla de Hückel adquiere un carácter protagónico para definir si un compuesto es aromático o no.	366
Figura VI-64. Ejemplo de respuesta en la que se contesta sobre el momento de la reacción en que actúa el catalizador (Alumna 22).	367
Figura VI-65. Ejemplo de planteo de características generales del catalizador (Alumna 61).	367
Figura VI-66. Respuesta en la que se incluyen las funciones del catalizador y el momento en que actúa pero no se relacionan ambos aspectos (Alumno 20). El texto en el recuadro corresponde a la corrección del profesor.	368
Figura VI-67. Aplicación errónea de las características generales de los catalizadores al ejemplo específico (Alumno 12).	368
Figura VII-1. La construcción de la estructura del benceno como objeto de saber y su relación con el objeto de enseñanza.	380
Figura VII-2. Comparación entre los períodos delineados en la construcción del objeto de saber y su primera transposición didáctica en los libros de texto	381

Índice de cuadros.

Cuadro I-1. Contenidos desarrollados en las clases de resolución de problemas obligatorias de Química Orgánica I.	8
Cuadro II-1. Fuentes primarias analizadas.	28
Cuadro II-2. Tipos básicos según Gherardt.....	35
Cuadro III-1. Naturaleza de la ciencia según la narrativa histórica.	111
Cuadro III-2. Libros analizados.....	116
Cuadro III-3. Cambios en la naturaleza de la ciencia comunicada.	166
Cuadro IV-1. Metodologías utilizadas para documentar el CDC.	176
Cuadro IV-2. Diferentes formas de documentar la Representación del Contenido	178
Cuadro IV-3. Enlaces retóricos (García, 2009, Sánchez y otros, 1994).....	189
Cuadro IV-4. Niveles de demanda cognitiva (Rossi, Lorenzo y Polo, 2005).	192
Cuadro IV-5. Respuestas al ReCo a través del Análisis del discurso de los profesores en el aula	194
Cuadro V-1 Características de las docentes.	201
Cuadro V-2. Temario curricular vs. Saber enseñado.	203
Cuadro V-3. Cronogénesis. Desarrollo de las distintas ideas centrales (1 a 9, los números coinciden con los indicados en el Cuadro V–2) en el tiempo por los distintos docentes.	204
Cuadro V-4. Relaciones entre las ideas centrales (los números corresponden a los indicados en Cuadro V-2) establecidos por las docentes (D1 a D5) en sus clases.	206
Cuadro V-5. Número de intervenciones de los estudiantes por minuto de clase.	229
Cuadro V-6. Actos de habla identificados en la enseñanza de ambas IC.	236
Cuadro V-7. Actos de habla identificados en el discurso de las docentes.	239
Cuadro V-8. Teorías en uso sobre la enseñanza de los distintos docentes según la idea central.....	243
Cuadro V-9. Documentación del CDC en uso.	247
Cuadro VI-1. Requisitos o características mencionados por los alumnos.....	272
Cuadro VI-2. Actividad presentada a los estudiantes.	274

Cuadro VI-3. Tipo/s de justificación/es elegida/s según el número total de justificaciones seleccionadas (los cuadros sombreados corresponden a las elegidas con mayor porcentaje).....	278
Cuadro VI-4. Justificación/es seleccionada/s según la fórmula elegida (los cuadros sombreados corresponden a las justificaciones con mayor porcentaje).....	284
Cuadro VI-5. Consignas de la Tarea 3.	288
Cuadro VI-6. Administración de tareas.	290
Cuadro VI-7. Características de los autores de los apuntes.	310
Cuadro VI-8. Actividad presentada a los alumnos y demanda cognitiva de las tareas.	322
Cuadro VI-9. Conformación de los grupos del Estudio IV.	323
Cuadro VI-10. Frecuencias absolutas de los errores más frecuentes en función del sustrato de la reacción.	330
Cuadro VI-11. Actividad presentada a los alumnos.	342
Cuadro VI-12. Compuestos elegidos como ejemplos y su porcentaje de elección.....	348
Cuadro VI-13. Actividad incluida en el examen.....	353

Resumen.

El conocimiento de la Química Orgánica resulta indispensable para los profesionales egresados de la Facultad de Farmacia y Bioquímica. Sin embargo, para la mayoría de los estudiantes la materia representa un obstáculo. Las fuentes de dificultad pueden provenir de las particularidades del contenido, la forma en que se enseña y las teorías implícitas y explícitas que los alumnos construyen sobre la asignatura.

Tomando como modelo el triángulo didáctico, el objetivo esta tesis fue indagar sobre la construcción del conocimiento científico, su transposición en los libros de texto y en las clases y su conversión en el saber aprendido por los alumnos para un tema fundamental: compuestos aromáticos y su reactividad.

En el estudio de la estructura del benceno se reconocieron tres períodos en función de los modelos de enlace, que implicaron diferencias en la forma de entender la aromaticidad del compuesto. En el caso de la sustitución electrofílica aromática, la investigación sobre su mecanismo comenzó gracias a los aportes de la Fisicoquímica, y fue impulsada por la aplicación de la teoría de Lewis-Langmuir al estudio de las reacciones orgánicas. También se observó la forma en que la teoría de orbitales moleculares y el estudio de los intermediarios llevó al estado actual del conocimiento. Además, el relato histórico descubrió una ciencia eminentemente humana y colaborativa, no exenta de conflictos. A partir de la década de 1970 el saber a enseñar se presentó casi invariablemente dejándose de lado al desarrollar el mecanismo de reacción importantes aportes de la Química Teórica como la teoría de orbitales frontera. En cuanto a la naturaleza de la ciencia, varió en función de la época de edición, los más antiguos comunicaban una ciencia de laboratorio, provisional y colaborativa, luego una ciencia para pocos que fue transformándose en una Química que implica visualizar modelos consensuados, hasta los libros actuales, que la vuelven a presentar como colaborativa y creativa, pero haciendo hincapié en la predicción y no en la construcción del conocimiento.

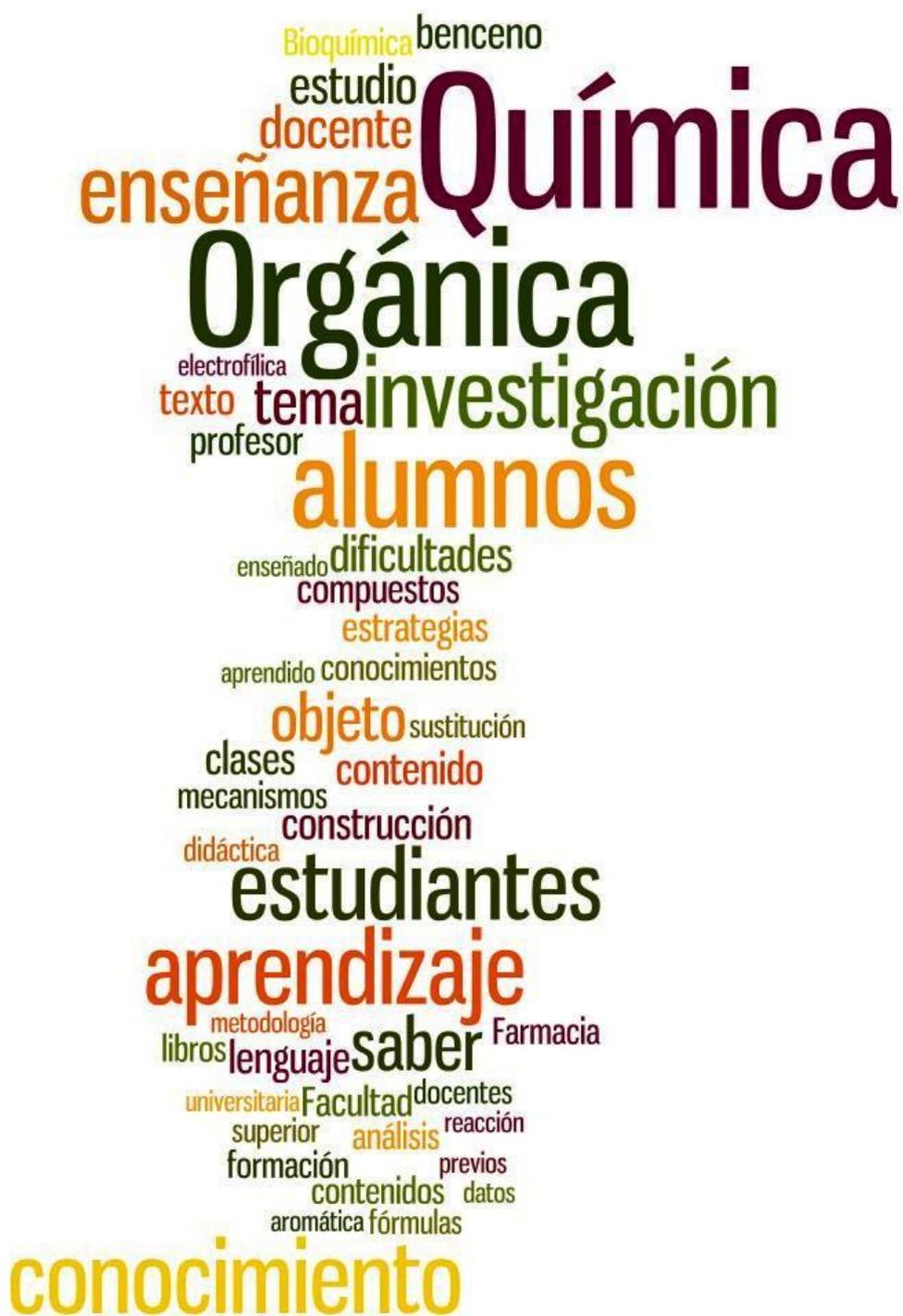
Para documentar el conocimiento didáctico de los profesores sobre estos temas se desarrolló una nueva metodología que emplea los aportes del análisis del discurso. Se evidenció una gran influencia de los libros de texto en la forma de enseñar pero no en la naturaleza de la Química presente en el saber enseñado.

La transposición didáctica del mecanismo de reacción con respecto a la estructura del benceno implicó un desarrollo en una mayor cantidad de tiempo así como un mayor número de estrategias discursivas del docente con un propósito comunicacional consistente con la guía en la construcción de significados. Lo cual indicaría que para estas docentes el mecanismo de reacción es un contenido más importante que la estructura. Además, se observó como componente del CDC un importante conocimiento del contexto, y de los conocimientos previos de los alumnos.

En las clases se priorizó la comunicación de los aspectos consensuados de la ciencia y en el caso de que se incluyeran visiones epistemológicas, no fueron tenidas en cuenta por los estudiantes quienes estratégicamente registraron la información brindada por los docentes en sus apuntes, constituidos como reservorios de información.

Existió un camino recorrido por parte de los alumnos, ya que partieron desde un conocimiento incompleto sobre la estructura del benceno y casi nulo sobre su reactividad hasta que en el corto plazo pudieron resolver algorítmicamente y en menor medida enfrentar tareas de mayor demanda cognitiva. La mayor dificultad a la que se enfrentaron fue la saturación de su memoria de trabajo, por lo cual las estrategias de enseñanza metacognitivas favorecerían la adquisición de conocimientos más duraderos.

Capítulo I. Introducción: Enseñanza y aprendizaje de la estructura y reactividad del benceno en un curso universitario de Química Orgánica.



1. Educación universitaria masiva y de calidad.

Una de las características distintivas de la educación universitaria argentina actual es la masividad. La equidad en el acceso al conocimiento logrado gracias a la democracia y a la consecuente democratización de las instituciones produjo, hace aproximadamente treinta años, una explosión en la matrícula y una diferenciación cada vez más profunda de la universidad de mediados del siglo pasado. De hecho, tal como indica la Secretaría de Políticas Universitarias, ya en 1998 un 55% de los alumnos que culminaban sus estudios en el secundario optaban por continuar su educación superior en universidades del sector público¹. Más aún, el porcentaje de estudiantes universitarios pertenecientes a la población entre 18 y 24 años ascendió en la década pasada del 25%, en el año 2001 al 35,2%, en el año 2009 (SPU, 2009).

Por lo tanto, en las aulas conviven poblaciones de estudiantes numerosas y heterogéneas, con diferente formación y realidad sociocultural. Esto implica un gran desafío para los docentes quienes, además de desempeñarse en la investigación y la extensión universitarias, deben enfrentarse a situaciones impensadas en otros tiempos, sin poseer en muchos casos una formación pedagógica que les proporcione estrategias versátiles para enfrentarse a aulas masivas. Muchas veces se ven obligados a pasar por alto las dificultades individuales de algunos de sus alumnos debido a la escasez de tiempo condicionado por el desarrollo de los contenidos (Remedi, 2009).

Específicamente los alumnos que cursan Química Orgánica I en la Facultad de Farmacia y Bioquímica tienen alrededor de veintiún años y generalmente han desarrollado con éxito sus estudios secundarios. La mayoría de ellos estudian solos y lo hacen principalmente resolviendo la ejercitación disponible, leyendo y resaltando la información de distintos materiales (libros, apuntes, guías editadas por la cátedra) o de sus propios apuntes y en menor medida realizando esquemas y cuadros. Es importante destacar que más de la mitad de los alumnos que cursan la asignatura aseguran no estar preparados para manejar los códigos de la vida universitaria (Blanco, Caterina, Dal Maso, Hedrera, Lorenzo, Orelli, Reverdito, Salerno y Krichesky, 1998).

¹ Fuente:

http://www.me.gov.ar/spu/Servicios/Estudiar_en_Argentina/vea_resena_educacion_superior.html

En este contexto pudiera parecer que la masividad y la heterogeneidad serían incompatibles e incluso “opuestas” a una educación de calidad que garantice la idoneidad profesional. Sin embargo, la antinomia desaparece cuando los docentes y las instituciones asumen la responsabilidad de la enseñanza a grupos numerosos diseñando estrategias innovadoras y sistemas de evaluación apropiados (Litwin, 2009).

La Facultad de Farmacia y Bioquímica como institución educativa ha reconocido mediante sus acciones que el mejoramiento de la calidad de la enseñanza ha de surgir de la transferencia de los resultados de las investigaciones científicas en el campo de las didácticas específicas a las prácticas en el aula. Además, ha sido pionera y se ha comprometido con desandar la aparente oposición entre masividad y calidad creando oportunidades para repensar la enseñanza y el aprendizaje. Ejemplos del compromiso asumido fueron la creación de la Carrera Docente en 1994 y el apoyo a la de la realización tesis doctorales en didáctica superior. Además, a partir de la creación del Centro de Investigación y Apoyo a la Educación Científica (CIAEC) en el año 2005, los esfuerzos se han redoblado, fortaleciéndose la investigación en didáctica de las ciencias como un campo de conocimiento científico que pueda contribuir a la formación docente y al mejoramiento de la enseñanza de la Química en particular y de la Ciencia en general. Se ubica entonces a la vanguardia en la promoción de la investigación en didáctica de las ciencias, hecho destacable porque es cada vez más evidente que saber alguna de las ciencias no es lo mismo que conocer la forma de enseñarla, ya que ambas actividades requieren de conocimientos diferentes (Estany e Izquierdo, 2001). Y es aún más sobresaliente, si la investigación se refiere al nivel superior debido a que la universidad constituye un recorte específico del objeto educativo. En este nivel los contenidos cobran singular importancia por lo que se hacen intransferibles los resultados obtenidos en las investigaciones en didáctica de las ciencias de otros niveles educativos. Este particular tipo de investigaciones permite conocer y comprender lo que sucede en las aulas universitarias y por lo tanto repercutir en la práctica docente al plantear estrategias de intervención pedagógica fundamentadas para conseguir una educación de calidad a pesar de su masividad.

Consecuentemente, esta tesis persigue el fin de detectar regularidades que permitan conducir al éxito de la enseñanza y, por ende, lograr valiosos procesos de aprendizaje por parte de los estudiantes. Además, lo hace en el campo emergente de la investigación en enseñanza y aprendizaje en la educación superior y más específicamente en un área menos explorada y de reciente interés como lo es la educación universitaria en Química Orgánica (Bodner y Weaver, 2008).

2. Química Orgánica I en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

Conocer Química Orgánica resulta indispensable en la formación de profesionales relacionados con diferentes áreas como la ingeniería de materiales, la industria alimenticia y el cuidado del medio ambiente, la salud animal o humana. Dentro de estos últimos se encuentran los profesionales egresados de la Facultad de Farmacia y Bioquímica. Tanto en las carreras de Farmacia y de Bioquímica como en la Licenciatura en Ciencia y Tecnología de Alimentos, las asignaturas Química Orgánica I y Química Orgánica II forman parte del ciclo de formación básica tal como lo establecen las resoluciones 565/04 y 566/04 del Ministerio de Educación.

Específicamente la asignatura Química Orgánica I se incluye en el segundo cuatrimestre del segundo año de carrera y el primero que los estudiantes cursan en la Facultad. Aproximadamente el 20% del total de los alumnos de grado activos de la Facultad de Farmacia y Bioquímica (alrededor de 900) se matriculan cada año en la asignatura. El perfil de los estudiantes es muy heterogéneo en cuanto a sus conocimientos previos de Química Orgánica.

La asignatura tiene como propósito iniciar al estudiante en el conocimiento general de estructuras orgánicas comunes a un sinnúmero de compuestos de interés biológico y/o farmacológico. A través de su estudio se pretende que los alumnos construyan tanto el conocimiento disciplinar específico como un espíritu crítico que les permita luego desempeñarse como profesionales capaces de enfrentarse a situaciones problemáticas. Durante las clases se abordan conceptos tales como las propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos y su relación con la estructura molecular, estabilidad de moléculas y de partículas, modelos de mecanismos de

reacción y de representación gráfica de estructuras moleculares, diferenciación y métodos de obtención de distintos compuestos, entre otros.

El dictado del curso de Química Orgánica I (Plan 2008) se organiza de la siguiente manera:

- Clases de aula:
 - *Clases teóricas*: no obligatorias, a cargo de profesores de mayor jerarquía académica (tres horas semanales).
 - *Clases de resolución de problemas o seminarios*: obligatorias, a cargo de docentes auxiliares, son dos sesiones semanales de tres horas cada una, donde se desarrollan los temas indicados en el Cuadro I-1.

Cuadro I-1. Contenidos desarrollados en las clases de resolución de problemas obligatorias de Química Orgánica I.

Contenidos
Isomería y Nomenclatura
Análisis Configuracional
Análisis Conformacional
Alquenos
Alquinos
Compuestos Aromáticos
Derivados Halogenados
Acidez y Basicidad
Aldehídos y Cetonas
Ácidos Carboxílicos
Derivados de Ácidos Carboxílicos
Aminas
Operaciones Unitarias

- Clases de laboratorio:
 - Trabajos prácticos: son clases obligatorias de trabajo individual del alumnado en el laboratorio.

La duración total del curso es de diecisiete semanas de las cuales, las clases ocupan catorce, agrupadas en dos bloques de siete semanas con una semana entre ellos

correspondiente a una sesión de exámenes promocionales². Durante ese período cada tipo de clase, teóricas y prácticas, transcurren con un calendario propio. Los aproximadamente novecientos alumnos se distribuyen en distintos grupos o comisiones que desde la inclusión en la asignatura de trabajos prácticos tienen cincuenta alumnos limitados por la capacidad del laboratorio, pero que durante el tiempo en el que rigió el plan 1987 estaban conformados por alrededor de noventa estudiantes.

Para la mayoría de los estudiantes de esta Facultad, como de otras del mundo, el primer curso de Química Orgánica representa un obstáculo (Duffy, 2006, Katz, 1996, Lafarge, 2010). Esto se evidencia en el bajo rendimiento académico y la consiguiente demora en el tránsito curricular. Existe un alto porcentaje de estudiantes que abandonan el curso una vez inscriptos, un gran número de alumnos recursantes (aproximadamente 300 cada año) y un bajo nivel de aprobación de exámenes por lo que deben rendirlo en más de una oportunidad hasta la aprobación. En los últimos cinco años en promedio, un 43,7% de los alumnos inscriptos cada año no alcanzaron la condición de regularidad³ y solamente promocionaron el 12,3% (Figura I-1).

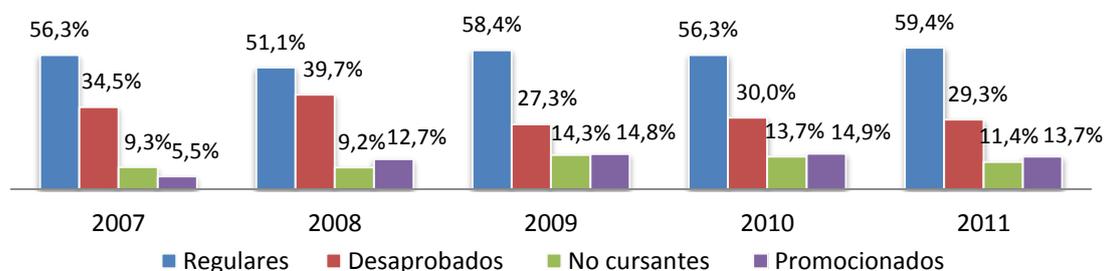


Figura I-1. Condición final de los alumnos de Química Orgánica expresada en porcentajes anuales sobre el total de inscriptos en los últimos cinco años.

² Exámenes promocionales: Forma de aprobación de la asignatura exclusiva para aquellos estudiantes que posean el examen final aprobado de las asignaturas correlativas anteriores, y el porcentaje de aprobados requeridos de la asignatura en curso al momento de cada uno de los exámenes. Estos exámenes se implementan en dos partes o parciales, correspondientes a la octava y decimosexta semana del cuatrimestre. Para aprobar por esta modalidad el alumno debe obtener una nota mínima de 4/10 puntos en cada uno de los exámenes, y el promedio de ambos deberá ser de al menos de siete puntos para obtener la promoción de la asignatura.

³ La condición de regularidad se obtiene aprobando tres de cuatro evaluaciones y con un 75% de asistencia a las clases obligatorias (seminarios y TP) RESOLUCIÓN CD N°: 354/10 y 1324/13.

3. Las fuentes de dificultades para el aprendizaje de la Química Orgánica.

Varios factores son los que hacen a la Química Orgánica una asignatura difícil de superar para una gran mayoría de los alumnos. Las fuentes de dificultades son atribuidas a las particularidades del contenido, a la enseñanza y al nivel cognitivo de los estudiantes y/o a la percepción de los estudiantes sobre el contenido (Figura I-2). A continuación se presentarán algunas consideraciones generales referidas a cada uno de dichos factores.



Figura I-2. Fuentes de dificultades en la Química Orgánica.

a. Particularidades del contenido de Química Orgánica.

La Química Orgánica, al igual que otras áreas de la Química, requiere para su conocimiento la capacidad de operar al mismo tiempo en diferentes niveles. En general, los químicos mientras trabajan con sustancias en el laboratorio piensan en la forma en que las sustancias se transforman utilizando sus fórmulas y reconociendo la causa de esta transformación. De manera tal que para el científico cada cambio en las fórmulas implicará un cambio en las sustancias con las cuales están trabajando y viceversa (Schummer, 1998). Esto implica que un químico mientras trabaja en el *nivel macroscópico*, con los fenómenos y las transformaciones que puede percibir a través de los sentidos, simultáneamente recurre al *nivel simbólico* para representarlo y lo interpreta en un *nivel submicroscópico*, es decir en un mundo de moléculas y átomos y de leyes que gobiernan dicho mundo (Johnstone, 1991, 1993, Talanquer, 2011). Tanto

el *nivel macroscópico* como el *submicroscópico* estarían en el *plano ontológico* perteneciente al plano del objeto, y pueden ser descriptos en el *plano lingüístico* y en el *matemático* (Labarca, 2009). La Química Orgánica, a diferencia de *otras Químicas*, posee un enfoque eminentemente cualitativo (Hassan, Hill y Reid, 2004, Johnstone, 2010) y por lo tanto el *nivel simbólico*, dentro de ese *plano lingüístico*, resulta de vital importancia.

El lenguaje químico está constituido por un amplio vocabulario específico, y variados tipos de fórmulas y convenciones para representar sustancias, reacciones y mecanismos. Dicho lenguaje implica consecuentemente, un complejo sistema de representación en permanente interacción con los modelos teóricos que se da en el seno mismo del lenguaje químico por la relación recíproca existente entre los niveles de abstracción creciente que lo conforman (Jacob, 2001). El primer nivel de abstracción (N1) es el que se utiliza para hablar de una sustancia en particular ya sea mediante un nombre (*benceno*) o mediante alguna de las fórmulas que pueden usarse para representarlo. En el caso de que se haga una generalización utilizando *abstractores (compuestos aromáticos)*, se estarían utilizando términos de un segundo nivel de abstracción (N2) que es condición necesaria para el establecimiento de teorías químicas generales. No se podrían mencionar las propiedades químicas de una familia de compuestos sin utilizar los abstractores debido a que de otra forma se limitaría a las propiedades particulares de cada sustancia. Por consiguiente, en un tercer nivel (N3) se utilizan estos términos generales del N2 como partes de leyes, modelos y teorías. Para construir un texto sobre cualquier tema de Química son necesarios estos tres niveles, ya que el significado de N1 y N2 está relacionado con el modelo o teoría a la que se adhiera. Por ejemplo podría decirse *los compuestos aromáticos poseen un alto grado de insaturación y sin embargo no reaccionan como los alquenos*. Por último, el nivel (N4), de mayor abstracción da cuenta de la Química como un todo y es de orden filosófico-epistemológico indicando la forma en que la ciencia se construye. Ejemplos de este último nivel pueden observarse en las siguientes frases extraídas de libros de texto del área:

“Por otra parte, algunos creen que Kekulé intuitivamente anticipó nuestro concepto moderno de electrones deslocalizados en unos 75 años (...)” (Morrison y Boyd, 1985, p. 577).

“La representación por resonancia del benceno es una extensión de la hipótesis de Kekulé.” (Wade, 2004, p.680).

En la primera de ellas se resalta la facultad extraordinaria de Kekulé para anticiparse a nuestro tiempo y se presenta una imagen de la Química hecha por genios. La segunda cita permite entender, entre otras interpretaciones posibles, que la ciencia avanza a partir de los trabajos realizados en el pasado.

Por todo lo expuesto, la distancia a recorrer entre el lenguaje cotidiano de los estudiantes hasta el lenguaje disciplinar (de la Química Orgánica en este caso) es extensa y requiere de habilidades específicas del profesor y del alumno para allanar ese camino, sin descuidar los procesos a través de los cuales los estudiantes aprenden a reconocer y a utilizar fórmulas particulares y las dificultades que comprende dicho aprendizaje (Pozo y Lorenzo, 2009).

Dado el carácter cualitativo y descriptivo de la Química Orgánica, los mecanismos de reacción son su principio organizador por excelencia. Se constituyen en un marco unificador para explicar las causas de las reacciones químicas relacionando la estructura con la reactividad e implican el estudio de la manera en que los reactivos se transforman en productos y las consiguientes diferencias energéticas. Su planteo se realiza por la generalización de múltiples procesos individuales que luego sirven para predecir la manera en que una diferencia estructural específica puede influir en el curso de una reacción debido al cambio energético producido. Se trata, en consecuencia, de una explicación teórica que hace uso principalmente de seis conceptos fundamentales: la electronegatividad, la unión covalente polar, los efectos estéricos, los efectos inductivos, la resonancia y la aromaticidad (Goodwin, 2007, Mullins, 2008, Ramsey, 2008).

Esta centralidad de los mecanismos de reacción dentro de la Química Orgánica hace que para conocer la reactividad de cada familia de compuestos orgánicos se introduzcan tempranamente los conceptos fundamentales necesarios para su

comprensión. De hecho, en la construcción de un relato lineal sobre la Química Orgánica, la mayoría de los libros de texto presentan una secuenciación del tema comenzando en los primeros capítulos siendo referidos constantemente en los capítulos siguientes (Green y Rollnick, 2006). Consecuentemente, esta forma de secuenciar los contenidos también hace necesario que el profesor utilice recursos para ayudar al alumno a relacionar los contenidos y así favorecer el aprendizaje significativo.

b. Enseñanza de la Química Orgánica.

A pesar de la naturaleza idiosincrásica del aprendizaje, la explicación del profesor ejerce su influencia el desempeño de sus estudiantes, facilitando principalmente el aprendizaje del lenguaje técnico, de convenciones notacionales y de aspectos procedimentales (Lorenzo, Salerno y Blanco, 2009).

Las habilidades del profesor están estrechamente vinculadas a lo que se conoce como CDC o Conocimiento Didáctico del Contenido (Shulman, 1986). El CDC puede definirse como una amalgama entre el conocimiento disciplinario, y los saberes didácticos que permite al profesor desarrollar con éxito su tarea de enseñar eligiendo analogías, ejemplos y demostraciones que resulten mejores y más efectivos para un determinado grupo de alumnos (de Jong, Veal y van Driel, 2002, Talanquer, 2004).

Estas habilidades se evidencian en las clases que lleva adelante el docente mediante diferentes estrategias de enseñanza y utilizando distintos modelos didácticos. En este sentido, no constituyen una excepción las clases en las que el docente tiene un rol preponderante en el desarrollo de los temas y por lo tanto el saber enseñado se heteroestructura. El profesor también recurre a su CDC en estas clases de tipo magistral, características de las aulas universitarias, en las cuales el docente se coloca como autoridad intelectual mostrando la asimetría característica de la comunicación en la enseñanza ubicándose en un estatus superior al del destinatario (Cros, 2004). De acuerdo con su conocimiento el docente incluye en su discurso descripciones y conceptualizaciones, impone los turnos de habla aunque intente mantener un componente dialógico latente y controle la situación estableciendo normas que son aceptadas por los estudiantes (Cazden, 1997).

En el caso de las clases de Química Orgánica I en la Facultad de Farmacia y Bioquímica, las mismas también se caracterizan por ser esencialmente expositivas donde el profesor es quien controla la progresión temática. El lenguaje utilizado en sus explicaciones cumple una doble función. Por un lado, comunica los saberes construidos por la comunidad científica; y por otro, se comporta como un instrumento de pensamiento. El docente resignifica los saberes al construir su propio conocimiento y luego los comunica realizando una selección lexical dentro de las palabras incluidas en su universo vocabular, y va construyendo una explicación del tema de la cual surjan acuerdos con sus alumnos, en cuanto a los significados (Edwards y Mercer, 1994). Para hacerlo recurren al uso del lenguaje científico y al uso de distintas representaciones simbólicas propias de la Química respetando un conjunto de reglas que se manifiesta como un compromiso entre lo dado y lo nuevo (Sánchez, Rosales, Cañedo y Conde, 1994). Los profesores recurren a un lenguaje riguroso predominantemente objetivo para la presentación de los contenidos y generalmente lo hacen sin incluir información adicional que los completen o ilustren como por ejemplo, aspectos sobre la investigación, la práctica profesional o la vida cotidiana (Lorenzo y Rossi, 2009).

c. Teorías implícitas y explícitas de los alumnos en el aprendizaje de la Química Orgánica.

Todo proceso de aprendizaje implica la construcción de representaciones o teorías, las cuales pueden ser implícitas o explícitas. La diferencia existente entre una y otra se encuentra principalmente en el nivel de la conciencia que se tiene de ellas. Mientras que las representaciones y el aprendizaje implícitos implican que la persona no reconoce el proceso llevado a cabo para aprender o de lo que se ha aprendido, las teorías y los aprendizajes explícitos sí. El aprendizaje implícito consiste en la detección de regularidades por asociaciones que implican la construcción de manera incidental de teorías de alto valor predictivo que permiten establecer generalizaciones y por lo tanto organizan la percepción y la acción en el mundo. Por su parte, en el aprendizaje explícito, las representaciones se hacen en parte o totalmente conscientes y en algunos casos se redescubren, generándose así nuevos significados que facilitan la comprensión y también probablemente cambios en creencias y hábitos sostenidos.

Hay que destacar que la explicitación es condición necesaria para la construcción del conocimiento formal (Pozo, 2008).

En el contexto de los estudios sobre los conocimientos construidos por los alumnos durante un curso de Química Orgánica, las líneas de investigación actuales siguen dos caminos alternativos y complementarios. Una de ellas centra su atención en la forma en que los alumnos reconstruyen los sistemas de fórmulas presentados en las clases. La importancia de este tipo de estudios no está dada solamente por el rol que cumplen las fórmulas en la asignatura, sino también debido a la proliferación de representaciones generadas por programas informáticos que permiten visualizar moléculas en dos y tres dimensiones (Gilbert y Treagust, 2009). Muchos de los trabajos realizados en esta línea indagan sobre el aprendizaje y la habilidad de los estudiantes para traducir entre distintas representaciones. Así, este tipo de investigaciones ha estado principalmente relacionada con uno de los conceptos centrales de la Química Orgánica como es la estereoquímica (Briggs y Bodner, 2005, Lorenzo y Pozo, 2010, Stieff, 2007).

La otra línea de investigación está relacionada con la construcción del conocimiento sobre conceptos de Química Orgánica. Dentro de ella se hace relevante destacar los trabajos relacionados con el aprendizaje de los mecanismos de reacción. Se ha reconocido, en el caso de las reacciones características de los halogenuros de alquilo (sustitución nucleofílica y eliminación), que en muchos casos las dificultades recaen en aspectos representacionales de los mecanismos (Ladhams, 2004). Además, se ha encontrado que generalmente el aprendizaje de los mecanismos de reacción es de tipo instrumental y memorístico. Los estudiantes tienden a incorporar hechos y datos a la memoria sin dotarlas necesariamente de significado, sin comprenderlos o interpretarlos dentro de un marco conceptual. Esto se evidencia en el uso de términos pertenecientes al vocabulario específico de la Química Orgánica como pueden ser *nucleofilicidad*, *basicidad*, *electronegatividad* y *estabilidad* pero con una conceptualización pobre que incluso implica la confusión de los mecanismos de reacción con las rutas de síntesis (Ferguson y Bodner, 2008, Rushton, Hardy, Gwaltney y Lewis, 2008).

La memorización puede deberse a la secuenciación de los contenidos de la asignatura, en donde, como se indicaba anteriormente, el tratamiento general sobre los mecanismos es incluido entre los primeros temas, lo cual dificulta su identificación como contenido central. De hecho, los alumnos, al avanzar en el primer curso cuatrimestral de la materia, no logran reconocer la conexión existente entre los diferentes temas de la asignatura, ni la forma en que los contenidos se relacionan con aspectos de la vida diaria o profesional y consideran que es necesario mucho tiempo para su estudio. Además en muchos casos entienden que es necesario memorizar reactivos, nuevo vocabulario y toda la información requerida para resolver problemas de síntesis (Duffy, 2006). Esta podría ser una de las causas por la que los estudiantes de diferentes partes del mundo coincidan en considerar a la Química Orgánica como una asignatura difícil, hasta señalarla como la experiencia más difícil de su carrera de grado (Green y Rollnick, 2006, Lafarge, 2010). Esta imagen negativa de la asignatura surgida entre los estudiantes se difunde como un rumor cada año. Más aún se ha documentado que en algunos casos el origen de esta imagen es una fuente académica como por ejemplo un profesor de otro nivel educativo. A pesar de ello muy pocos alumnos conocen los contenidos e incumbencias de Química Orgánica antes del curso y consecuentemente esta preconcepción podría estar más relacionada con un miedo a lo desconocido que con una dificultad real (Wasacz, 2010).

4. El objeto de estudio y las preguntas que guiaron la investigación.

El estado de situación expuesto muestra que son necesarias investigaciones que recorran los tres aspectos indicados como fuentes de dificultades de la Química Orgánica. Por ello la Didáctica de las Ciencias es el área de investigación apropiada para hacerlo dado que su objeto de investigación es el sistema didáctico definido por una relación ternaria entre docente, alumno y conocimiento, inscripta en un contexto determinado (Figura I-3). Un objeto de estudio autónomo que permite por un lado la investigación para comprender su funcionamiento y por otro, la modificación posterior del sistema a través de las propuestas fundamentadas surgidas de dicha investigación para lograr una enseñanza operativa (Cardelli, 2004, Estani e Izquierdo, 2001).

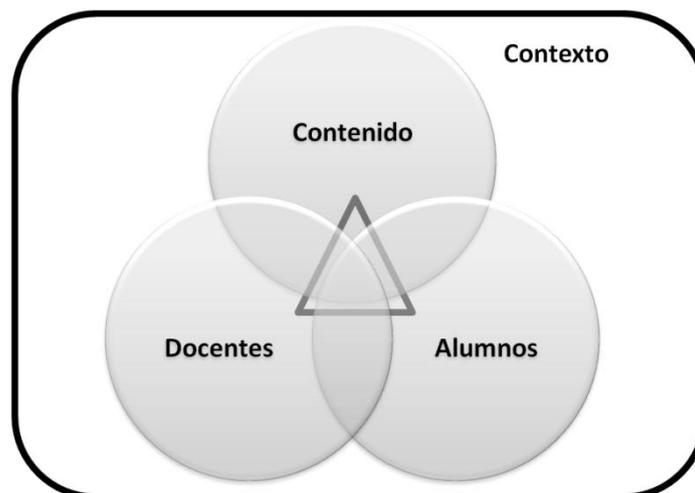


Figura I-3: Objeto de estudio de la Didáctica de las Ciencias.

En nuestro caso, la vastedad de contenidos de la asignatura hace imposible abordar la totalidad en forma simultánea. En consecuencia, se seleccionó el tema compuestos aromáticos y sus reacciones, tomando como ejemplos representativos al benceno y la sustitución electrofílica aromática. Se realizó esta elección debido a que quedan demostradas fehacientemente las dificultades que los estudiantes poseen frente a este tema con sólo observar los resultados de las evaluaciones que incluyen este contenido. En los últimos cinco años en promedio el 42,9% de los alumnos que cursaban la materia no lograron superar la evaluación correspondiente.

Tal vez esta dificultad guarde un paralelismo con las controversias existentes sobre este tópico a lo largo de la historia de la Química Orgánica. En efecto, todavía persisten argumentaciones y contrargumentaciones sobre el concepto de aromaticidad (Krigowski, Cyrański, Czarnocki, Häfelingerb y Katritzky, 2000). Además, con respecto a la fórmula del benceno, recién se arribó a un consenso para su representación hacia finales de la década de 1970 (Brush, 1999a y b). Del mismo modo, a principios de la misma década, todavía pueden encontrarse planteamientos alternativos del mecanismo de la sustitución electrofílica aromática (Olah, 1971).

Por lo tanto, con este contenido específico y en el contexto dado por la asignatura Química Orgánica I de la Facultad de Farmacia y Bioquímica las preguntas que guiaron la investigación y se desarrollarán en el presente trabajo son:

- 1) ¿Cómo se construyó el conocimiento científico sobre el benceno y su reactividad?

- 2) ¿Cómo el saber sabio construido sobre este tópico por la comunidad científica se transpuso y transpone en los libros de texto de la asignatura?
- 3) ¿Cuál es el conocimiento de los docentes sobre el tema que se evidencia en el saber enseñado a los alumnos?
- 4) ¿Cuáles son los conocimientos previos de los alumnos sobre el tema y cuáles los que construyen en su paso por la materia?
- 5) ¿Cómo influye la acción del docente en el saber aprendido por los alumnos?
- 6) ¿Qué dificultades persisten en la comprensión por parte de los alumnos sobre el tema?

Estas preguntas presuponen el estudio de la *transposición didáctica*, o en otras palabras, el conjunto de transformaciones adaptativas que sufre un contenido desde que es designado como objeto de saber para hacerlo apto para la enseñanza (Chevallard, 2005) y también la manera en que ese saber enseñado se transforma luego, en el saber aprendido por los alumnos. El conocimiento construido por la comunidad de los químicos orgánicos a lo largo de la historia de la disciplina sobre el benceno y la sustitución electrofílica aromática se seleccionó como objeto de enseñanza, es decir como parte de la cultura transmisible en la enseñanza y para eso debió ser transformado o transpuesto. Un primer paso en esta transposición desde saber sabio al saber para la enseñanza es el que se hace en los libros de texto (Bonan, 2007). El segundo, es el realizado por los profesores en el aula en el momento de la enseñanza. Finalmente, los estudiantes reconstruyen ese saber enseñado en función de sus conocimientos previos y gracias a la guía y orientación brindadas en la enseñanza en un saber aprendido (Figura I-4).

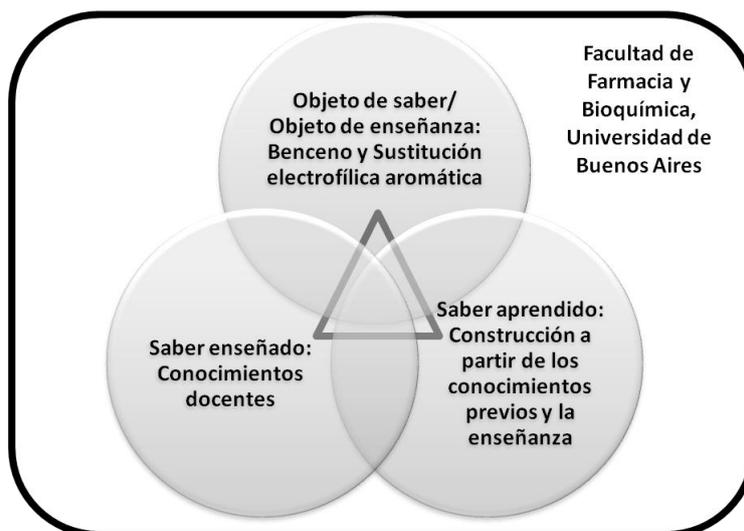


Figura I-4: Objeto de estudio de esta investigación.

5. Objetivos de la investigación.

Para responder las preguntas planteadas precedentemente los objetivos de esta investigación son:

- 1) Describir la evolución del tema “Compuestos Aromáticos”, a partir del siglo XIX, tomando como ejemplos representativos al benceno y la sustitución electrofílica aromática, desde su origen como objeto de conocimiento hasta transformarse en un objeto de enseñanza documentando las transposiciones didácticas realizadas en los libros de texto.
- 2) Describir y analizar la forma en que se refleja en el saber enseñado el conocimiento didáctico del contenido (CDC) de los docentes respecto a los compuestos aromáticos.
- 3) Caracterizar el saber aprendido por los estudiantes documentando los conocimientos previos, analizando la influencia de las explicaciones del profesor en la construcción de conocimiento y de significados por parte de sus alumnos y evaluar las estrategias y las dificultades de los estudiantes para el aprendizaje de tema en particular.
- 4) Reflexionar sobre posibles estrategias didácticas para el mejoramiento de la enseñanza y el aprendizaje de la Química Orgánica en el nivel superior y para la formación docente universitaria.

6. Actividades y metodología.

Debido a la complejidad y multidimensionalidad de la problemática, se plantea una investigación plurimetodológica que complemente el enfoque cualitativo (Rodríguez, Gil, y García, 1999) con el cuantitativo (Maxim, 2002). Estas metodologías permitirán un enfoque sistémico de abordaje, en donde se profundice sobre el objeto de estudio a la vez de que se puedan arribar a resultados y conclusiones más generales, evitando posibles sesgos devenidos de la metodología empleada.

A continuación se presentará brevemente un resumen de las metodologías y de las actividades realizadas para el cumplimiento de cada uno de los objetivos (Figura I-5). En los capítulos siguientes se profundizará sobre estos aspectos. Es importante aclarar que todos los casos los participantes fueron docentes y estudiantes de Química Orgánica I de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires que colaboraron voluntariamente y que los datos fueron recabados en su mayoría durante los años 2007 y 2008.

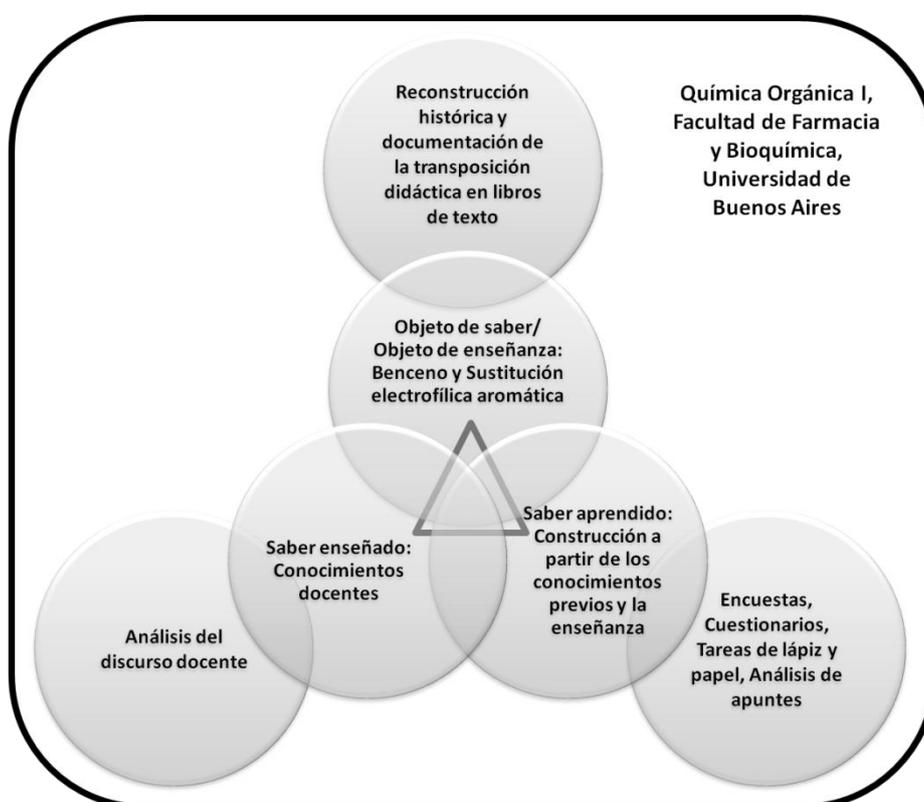


Figura I-5: Abordaje metodológico de esta investigación.

1) Para describir la evolución del tema “Compuestos Aromáticos” desde su origen como objeto de conocimiento hasta transformarse en un objeto de enseñanza se documentaron las transposiciones didácticas realizadas en los libros de texto (primer objetivo), utilizando un *enfoque descriptivo – interpretativo*, incluyendo las siguientes tareas:

- Revisión bibliográfica y análisis de fuentes primarias y secundarias para testimoniar la forma en que fue evolucionando históricamente el conocimiento sobre el benceno y la sustitución electrofílica aromática.
- Selección de libros de texto universitarios de Química Orgánica para indagar sobre: fórmulas diagramáticas presentadas, tipo de lenguaje utilizado, relaciones entre la información gráfica y verbal, empleo de analogías u otros recursos, tratamiento histórico y filosófico del tema e imagen de ciencia que subyace.

2) Para la descripción y análisis de la forma en que se refleja en el saber enseñado el conocimiento didáctico del contenido de los docentes respecto a los compuestos aromáticos (segundo objetivo) se dividieron las tareas a realizar en dos etapas:

Etapa I: Recolección de datos

- Observación no participante de clases con audiograbación de las mismas.
- Transcripción de los audios en formato electrónico con procesador de texto, enriqueciéndolas con la información obtenida a partir de las observaciones.

Etapa II: Procesamiento de los datos

En esta etapa se trabajó un *enfoque descriptivo – interpretativo*. Utilizando elementos del análisis del discurso (Levinson, 1983) teniendo en cuenta los antecedentes existentes utilizando esta metodología en clases de ciencias (Lemke, 1997).

Las tareas realizadas fueron:

- Establecimiento de un sistema de categorías para el análisis de datos y diseño de instrumentos para el análisis de las transcripciones.
- Análisis de las transcripciones enriquecidas por los datos obtenidos a partir de la observación, mediante la aplicación del sistema categorial.

3) Para caracterizar el saber aprendido por los alumnos documentando los conocimientos previos, analizando la influencia de las explicaciones del profesor en la construcción de conocimiento y de significados por parte de sus alumnos y evaluar las estrategias y las dificultades de los estudiantes para el aprendizaje de tema en particular (tercer objetivo), la metodología utilizada correspondió a la empleada en la psicología cognitiva del aprendizaje (León y Montero, 1997, Pardo y San Martín, 1999) mediante dos enfoques complementarios: *descriptivo – interpretativo y empírico – explicativo*.

Las tareas que realizadas fueron:

- Diseño de tareas de lápiz y papel para evaluar los conocimientos previos y el aprendizaje de los alumnos sobre el tema.
- Recolección y análisis de apuntes de clase para comprender la influencia del docente en la construcción del conocimiento.

4) Con respecto al cuarto objetivo consistente en reflexionar sobre posibles estrategias didácticas para el mejoramiento de la enseñanza y el aprendizaje de la Química Orgánica en el nivel superior y para la formación docente universitaria, se utilizó principalmente un *enfoque interpretativo – predictivo*. Los datos obtenidos a través de los *enfoques descriptivo y empírico*, correspondientes a la consecución de los objetivos anteriores, permitieron aproximarse al objeto de estudio desde diversos ángulos generando la posibilidad de interpretar dichos sucesos en un sentido más amplio.

7. Organización general.

La investigación se organiza en cinco capítulos respondiendo a los objetivos planteados con la siguiente estructura general: exposición de los antecedentes específicos del tema que se desarrolla, los objetivos desarrollados, la metodología utilizada incluyendo el diseño de nuevos instrumentos, los resultados obtenidos y por último las conclusiones principales del tema.

En el Capítulo II, *De la construcción del conocimiento químico: El caso del benceno y la sustitución electrofílica aromática*, se expondrá el recorrido histórico de su desarrollo desde mediados del siglo XIX hasta nuestros días con el propósito de ofrecer una visión

dinámica y contextualizada de la ciencia que ayude a instalar una visión epistemológica de la disciplina.

En el Capítulo III, *Los libros de texto universitarios en la construcción del objeto de enseñanza*, se documentan los modos en que se ha realizado la primera transposición didáctica. Se hace especial énfasis en la forma en que se presentaron los diferentes modelos construidos por los químicos orgánicos en la historia de la disciplina. Además, se destaca el papel de la Historia y la Epistemología de la Química, de los distintos niveles del lenguaje científico, y la presentación de la experimentación en la comunicación de la naturaleza de la ciencia.

El Capítulo IV, *Transposición didáctica y conocimiento didáctico del contenido a partir del análisis del discurso*, relaciona ambos programas de investigación. Fundamentalmente, propone y desarrolla una nueva metodología, complementaria de las tradicionales, para el estudio del CDC que contempla las teorías en uso de los profesores, mediante el diseño de un instrumento que utiliza los aportes del análisis del discurso.

El Capítulo V, *El conocimiento didáctico en uso sobre el benceno y la sustitución electrofílica aromática* se describe el conocimiento didáctico del contenido de los profesores obtenido a través de la documentación realizada a partir del saber enseñado por los docentes aplicando la nueva metodología.

En el Capítulo VI, *De la Química Orgánica enseñada a la Química Orgánica aprendida*, se documentan los conocimientos previos, la construcción que hacen los alumnos influidos por la enseñanza en la toma de apuntes y finalmente los resultados del aprendizaje y las dificultades más comunes que persisten a pesar de la enseñanza.

En el último capítulo, el Capítulo VII, *Conclusiones y perspectivas*, se expondrán las conclusiones obtenidas desde diferentes perspectivas implementadas que permiten interpretar en forma holística al objeto de estudio. Además se presentarán algunas recomendaciones para la enseñanza y posibles líneas de investigación futuras.

Capítulo II. De la construcción del conocimiento químico: El caso del benceno y la sustitución electrofílica aromática.



1. Transposición didáctica sensu lato, vigilancia epistemológica: El rol de la Historia, la Epistemología y la Filosofía de la Química.

Los saberes enseñados surgen desde el saber sabio, un conocimiento científico social e históricamente construido. Por su parte, un contenido, un determinado *objeto de saber*, perteneciente al conocimiento científico es en principio seleccionado e instituido como *objeto a enseñar* para luego transformarse en un *objeto de enseñanza*. Este camino desde el objeto de saber hasta el objeto de enseñanza se logra mediante la transposición didáctica en sentido amplio (transposición didáctica *sensu lato*), originándose en la comunidad científica, y conservando algunas de sus características. Por ejemplo, los científicos construyen discursivamente al objeto de saber de una determinada manera lo que condicionará el modo en que se transponga.

La distancia existente entre el objeto de enseñanza y el objeto de saber se evalúa a través de la *vigilancia epistemológica*, una herramienta que permite poner en perspectiva e interrogarse sobre la naturaleza del conocimiento que se enseña (Chevallard, 2005). Una estrategia para llevarla a cabo es recurrir a los saberes aportados por las metaciencias como *la Historia, la Epistemología y la Filosofía de la ciencia*. Las metaciencias estudian a la propia ciencia, la enriquecen y a su vez ayudan a comprenderla en toda su extensión. Permiten repensar, reflexionando sobre su construcción histórica, el surgimiento de los contenidos de la enseñanza, los modos de validación del conocimiento químico, el rol de la explicación y las distintas formas de representación (Erduran, 2005, Gallego y Gallego, 2007). Es con este sentido que se utilizarán los aportes de la Historia, la Epistemología y la Filosofía para reconstruir el desarrollo de algunos contenidos particulares de la Química Orgánica: *la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática*.

2. Metodología.

Para estudiar el desarrollo evolutivo de la estructura del benceno y de la sustitución electrofílica aromática se analizaron cuarenta y cinco fuentes primarias (Cuadro II-1) y otras secundarias. Los diferentes modos en que fueron conceptualizados ambos temas se enmarcaron en el surgimiento de las fórmulas utilizadas en la Química Orgánica y el origen del estudio de los mecanismos de reacción.

Cuadro II-1. Fuentes primarias analizadas.

Fórmulas Químicas y Estructura del Benceno.	Mecanismos de Reacción y Sustitución Electrofílica Aromática
I B. Kekulé, F. A. (1858). Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. <i>Annalen der Chemie und Pharmacie</i> , 106, 129-159. ^a	I SEA. Armstrong, H. E. (1887). An Explanation of the Laws which govern Substitution in the case of Benzenoid Compounds. <i>Journal of the Chemical Society, Transactions</i> , 51, 258-268. ^h Lapworth, A. (1898). A Possible Basis of Generalisation of Intramolecular Changes in Organic Compounds. <i>Journal of the Chemical Society, Transactions</i> , 73, 445-459. ^f
II B. Couper, A. S. (1858). Sur une Nouvelle Théorie Chimique. <i>Annales de Chimie et de Physique</i> , Série III (Tome LXXIII), 469-489. ^b	II SEA. Lapworth, A. (1904). The Action of Halogens on Compounds containing the Carbonyl Group. <i>Journal of the Chemical Society, Transactions</i> , 85, 30-42. ^f
III B. Couper, A. S. (1858). On a New Chemical Theory. <i>The Philosophical Magazine and Journal of Science</i> , 16, 104-116. ^a	III SEA. Lapworth, A. (1920). Latent polarities of atoms and mechanism of reaction, with special reference to carbonyl compounds. <i>Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary & Philosophical Society</i> , 64 (3), 1-16. ^f
IV B. Loschmidt, J. (1913). <i>Konstitutionformeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung</i> (Reimpresión de la primera ed. de 1861). (R. Anschütz, Ed.) Leipzig: Verlag Wilhelm Engelmann. ^c	IV SEA. Robinson, R. (1920). The Conjugation of Partial Valences. <i>Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary & Philosophical Society</i> , 64 (4), 1-14. ^f
V B. Crum Brown, A. (1861). <i>On The Theory of Chemical Combination</i> . University of Edinburgh, Faculty of Medicine. Edimburgh: Neill and Compay. ^d	V SEA. Kemark, W. O. y Robinson, R. (1922). An explanation of the property of induced polarity of atoms and an interpretation of the theory of partial valences on an electronic basis. <i>Journal of the Chemical Society, Transactions</i> , 121, 427-440.
VI B. Kekulé, F. A. (1865). Sur la Constitution des Substances Aromatiques. <i>Bulletin de la Société Chimique, Nouvelle Série</i> (Tome III), 98-110. ^b	VI SEA. Holleman, A. F. (1924). Some Factors Influencing Substitution in the Benzene Ring. <i>Chemical Reviews</i> , 1 (2), 187-230.
VII B. Kekulé, F. A. (1865). Note sur quelques produits de substitution de la benzine. <i>Bulletin de l'Académie Royale de Belgique</i> , 2 ^o série 19, 551-563. ^e	VII SEA. Ingold, C. K. (1934). Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions. <i>Chemical Reviews</i> , 15 (2), 225-274.
VIII B. Kekulé, F. A. (1866a) Untersuchungen über aromatische Verbindungen. <i>Annalen der Chemie und</i>	VIII SEA. Hückel, E. (1935). Composés Aromatiques et Non Saturés. Recherches Théoriques Concernant leur Constitution et leurs Propriétés. <i>Journal de Physique et Le Radium</i> , 6 (8), 347-358.
	IX SEA. Wheland, G. W. y Pauling, L (1935). A Quantum Mechanical Discussion of Orientation of Substituents in Aromatic Molecules, <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 57 (11), 2086-2095.

	<i>Paramacie</i> , 137 (2), 129-196.	X SEA.	Price, C. C. (1941). Substitution and Orientation in the Benzene Ring. <i>Chemical Reviews</i> , 29 (1), 37–67.
IX B.	Kekulé, F. A. (1866b). <i>Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen</i> (Tome II). (V. v. Enke, Ed.) Erlangen, Alemania. ^b	XI SEA.	Wheland, G. W. (1942). A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 64 (4), 900-908.
X B.	Kekulé, F. A. (1867). <i>Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen</i> . (Tome I). (V. v. Enke, Ed.) Erlangen, Alemania. ^b	XII SEA.	Hughes, E. D., Ingold, C. K. y Reed, R. I. (1950). Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration. Part II. Nitration by the Nitronium Ion, NO_2^+ , derived from Nitric Acid. <i>Journal of the Chemical Society</i> , 2400-2440.
XI B.	Fry, H. (1921). <i>The Electronic Concept on of Valence and the Constitution of Benzene</i> . Londres: Longmans, Green and Co. ^f	XIII SEA.	Ferguson, L. N. (1951). Orientation of Substitution in the Benzene Nucleus. <i>Chemical Reviews</i> , 50 (1), 47-67.
XII B.	Crocker, E. (1922). Application of the Octet Theory to Single-Ring Aromatic Compounds. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 44 (8), 1618-1630.	XIV SEA.	Fukui, K., Yonezawa, T. y Shingu, H. (1952). A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 20 (4), 722-725.
XIII B.	Pauling, L. (1926). The Dynamic Model of the Chemical Bond and Its Application to the Structure of Benzene. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 48 (5), 1132–1143.	XV SEA.	Brown, H. C. y Brady, J. D. (1952). Solubility of Hydrogen Chloride at Low Temperatures. A Measure of the Basic Properties of Aromatic Nuclei; π - and σ -Complexes and Their Role in Aromatic Substitution. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 74 (14), 3570–3582.
XIV B.	Pauling, L. (1932). The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 54 (9), 3570-3582. ^g	XVI SEA.	Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C. y Shingu, H. (1954). Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules. <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 22 (8), 1433-1442.
XV B.	Levine, A. y Cole, A. (1932). The Ozonides of <i>ortho</i> -Xylene and the Structure of the Benzene Ring. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 54 (1), 338-341.	XVII SEA.	Reid, C. (1954). The Aromatic Carbonium Ions. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 76 (12), 3264-3268.
XVI B.	Pauling, L., y Wheland, G. (1933). The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and	XVIII SEA.	Hammond, G. S. (1955). A Correlation of Reaction Rates, <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 77 (2), 334–338.
		XIX SEA.	Nelson, K. L. (1956). Directive Effects in Electrophilic Aromatic Substitution. <i>Journal of Organic Chemistry</i> , 21 (2), 145-155.
		XX SEA.	Olah, G. A. (1965). Stable Carbonium Ions. IX. Methylbenzenonium

<p>Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. <i>The Journal of Chemical Physics</i>, 1 (6), 362-374.^g</p> <p>XVII B. Pauling, L. y Sherman, J. (1933). The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules among Several Electronic Structures. <i>The Journal of Chemical Physics</i>, 1 (8), 606-617.^g</p> <p>XVIII B. Coulson, C. (1953). <i>Valence</i> (From corrected sheets of first Ed.). Oxford: Oxford University Press.</p> <p>XIX B. Pauling, L. (1960). <i>The Nature of the Chemical Bond and the Structures of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry</i> (Third Ed.). New York: Cornell University Press.</p>	<p>Hexafluoroantimonates. <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 87 (5), 1103-1108.</p> <p>XXI SEA. Olah, G. A. (1971). Aromatic substitution. XXVIII. Mechanism of electrophilic aromatic substitutions. <i>Accounts of Chemical Research</i>, 4 (7), 240-248.</p> <p>XXII SEA. Bures, M. G., Roos-Kozel, B. L y Jorgensen, W. J. (1985). Computer-Assisted Mechanistic Evaluation of Organic Reactions. 11. Electrophilic Aromatic Substitution. <i>Journal of Organic Chemistry</i>, 50 (23), 4490-4498.</p> <p>XXIII SEA. Zhou, Z. y Parr, R. G. (1990). Activation Hardness: New Index for Describing the Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution. <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 112 (15), 5720-5724.</p> <p>XXIV SEA. Hubig, S. M. y Kochi, J. K. (2000) Direct Observation of the Wheland Intermediate in Electrophilic Aromatic Substitution. Reversible Formation of Nitrosoarenium Cations. <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 122 (34), 8279-8288</p> <p>XXV SEA. Reed, C. A., Kim, K., Stoyanov, E. S., Stasko, D., Tham, F. S., Mueller, L. J. y Boyd, P. D. (2003). Isolating Benzenium Ion Salts. <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 125 (15), 1796-1804.</p> <p>XXVI SEA. Liljenberg, M., Brinck, T., Herschend, B., Rein, T., Rockwell, G. y Svensson, M. (2010). Validation of a Computational Model for Predicting the Site for Electrophilic Substitution in Aromatic Systems. <i>Journal of Organic Chemistry</i>, 75 (14), 4696-4705.</p>
--	---

Fuentes obtenidas de: ^aBenfey, 1963, ^bbiblioteca francesa *Gallica*: <http://gallica.bnf.fr/>, ^cpágina dedicada a Jans Josef Loschmidt: <http://www.loschmidt.cz/>, ^dEdinburgh Research Archive: <http://www.era.lib.ed.ac.uk/>, ^eGoogle books: <http://books.google.com.ar/>, ^farchivo *Wayback Machine*: <http://www.archive.org/web/web.php>, ^gLinus Pauling Online. Oregon State University Libraries Special Collections & Archives Research Center: <http://pauling.library.oregonstate.edu/>, ^hWikimedia Commons: <http://commons.wikimedia.org>.

En el caso de la sustitución electrofílica aromática, las fuentes secundarias son escasas. Las existentes generalmente se enfocan en el surgimiento del estudio de las reacciones a partir del discernimiento de sus mecanismos y por lo tanto, los aportes sobre el tema se limitan a una ejemplificación. Otras fuentes valiosas son las biografías de los científicos involucrados en su investigación de este mecanismo de reacción donde pueden encontrarse algunos datos sobre su desarrollo histórico. Por eso, para reconstruir el surgimiento del objeto de saber se recurrió a la base de datos de la *American Chemical Society*, empleando como criterio de búsqueda de artículos, las palabras claves “*electrophilic aromatic substitution*” y “*aromatic substitution*”. Luego se seleccionaron los trabajos que trataran sobre la reacción en forma general y no investigaran en particular sobre algún tipo específico de sustitución electrofílica aromática. Además, se buscaron algunos artículos que fueron citados como bibliografía en muchos de los trabajos seleccionados.

El análisis permitió construir un relato cronológico contextualizado, sin pretensiones de exhaustividad, considerando las ideas predominantes de cada época, incluyendo citas seleccionadas (en todos los casos, las traducciones al español son de la autora de esta tesis). El relato se organizó en cuatro partes: a) La primera relacionada con el surgimiento de las fórmulas químicas en el seno de la teoría estructural. b) La segunda, sobre la dilucidación estructural y el surgimiento de las fórmulas utilizadas para el benceno, describiendo brevemente el concepto de aromaticidad. c) En la tercera parte se presentan los orígenes del estudio de los mecanismos de reacción y d) en la cuarta, se describe la forma en que se desarrolló la investigación sobre la sustitución electrofílica aromática.

3. Resultados y discusión.

a. Surgimiento de las fórmulas estructurales.

i. Antecedentes y primeras conceptualizaciones de la teoría estructural.

El siglo XIX marca el origen de la Química Orgánica como ciencia. A mediados de este siglo, los químicos se preguntaban sobre la constitución y las propiedades de los

compuestos orgánicos, muy diferentes a los provenientes del mundo mineral. Muchos de ellos comenzaron a pensar que las causas de las evidencias macroscópicas surgidas del trabajo experimental de laboratorio radicaban en un mundo invisible submicroscópico de átomos y moléculas ([Capítulo I p. 10](#)). Para dar cuenta de ello hicieron uso de representaciones externas, las que finalmente derivaron en el lenguaje químico. Fue así que este lenguaje comenzó a ser utilizado como un instrumento de pensamiento, y como un medio para la comunicación. Es decir, las fórmulas explicitadas tenían, tal como ahora, un carácter simbólico, convencional y arbitrario (como todo lenguaje), pero al mismo tiempo poseían un carácter modélico ya que representaban al mundo submicroscópico (Hoffmann y Laszlo, 1991, Figura II-1).

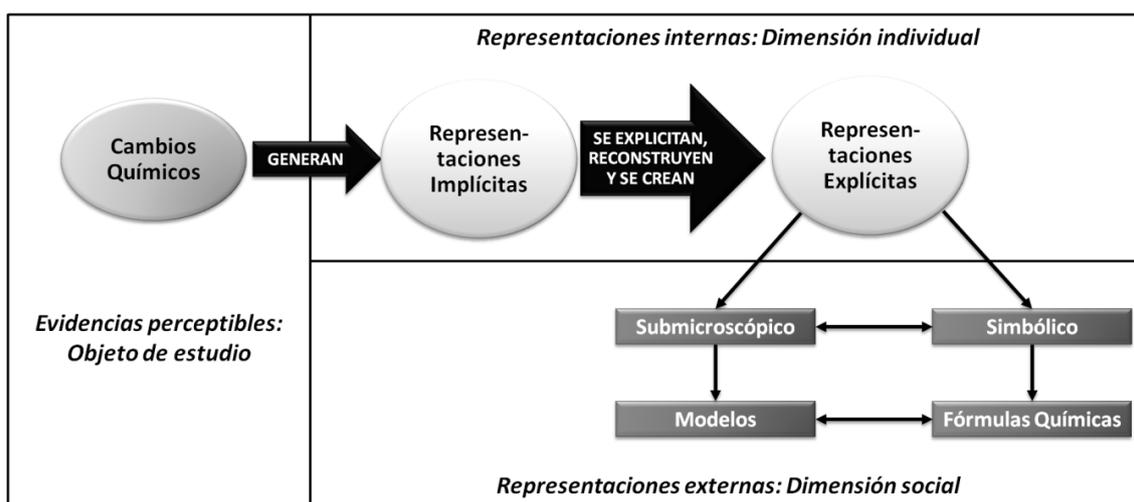


Figura II-1. Surgimiento de las fórmulas utilizadas en Química Orgánica.

Si bien el uso de símbolos se extendió rápidamente para representar compuestos químicos, aún persistían severas limitaciones que se hacían más evidentes en el caso de los compuestos orgánicos. Uno de los motivos era la falta de acuerdos en la forma de entender la unión entre elementos, dado que aún no se había logrado un consenso sobre la existencia de los átomos y las moléculas. De hecho, el primer congreso de Química realizado en Karlsruhe en 1860, tuvo como objetivos convenir un sistema de nomenclatura que pusiera fin a los diferentes términos y símbolos utilizados para nombrar a un mismo compuesto, y acordar sobre la forma de medición de los pesos atómicos, esto último no pudo lograrse a pesar de los esfuerzos realizados en ese sentido (Bensuade-Vincent y Stengers, 1997). Consecuentemente, la diversidad de interpretaciones implicaba la existencia de diferentes tipos de representaciones.

Incluso podían reconocerse diferencias entre los químicos que sostenían ideas similares sobre la constitución de la materia (Mason, 1943, Cooke, 2004). Por ejemplo, Friederich August Kekulé (1829-1896), en su libro de texto de 1867, presentaba los diecinueve tipos de fórmulas que coexistían en esa época para representar al ácido acético (Figura II-2).

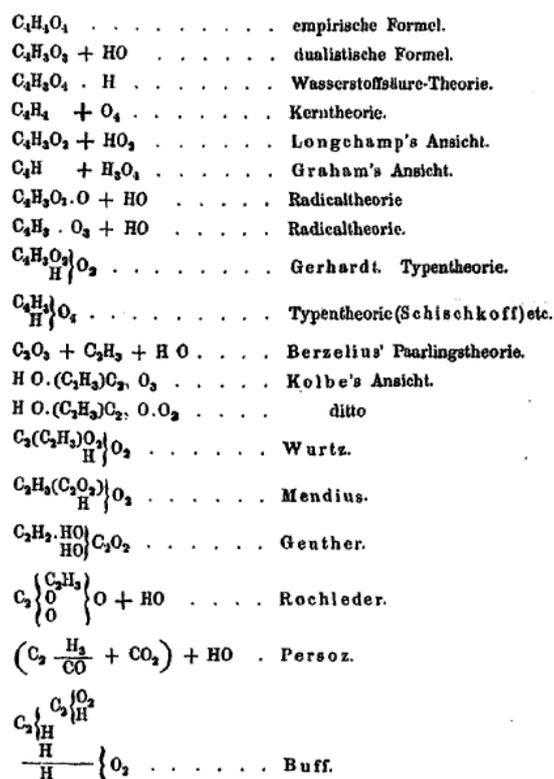


Figura II-2. Distintos tipos de fórmulas para el ácido acético (Kekulé, 1867, p. 58).

Recién en la segunda mitad del siglo XIX, a partir de la aceptación de la *teoría estructural* por parte de la comunidad de científica, se fueron consensuando los tipos de fórmulas a utilizar, a la par que fueron conquistando terreno los pensamientos relacionados con la existencia de los átomos y la posibilidad de que éstos se unieran entre sí formando moléculas de acuerdo con su poder combinatorio.

Sin embargo, no resultó fácil ya que las hipótesis atomísticas y moleculares debieron enfrentarse a un mundo positivista. Cinco de los químicos alemanes más influyentes de la época [Justus Liebig (1803-1873), Friedrich Wöhler (1800-1882), Leopold Gmelin (1788-1853), Heinrich Rose (1795-1864) y Gustav Magnus (1802-1870)] habían pactado en 1838 difundir el dualismo electroquímico extendiendo este concepto a la teoría de

los radicales orgánicos, evitando incluir hipótesis atomísticas en sus publicaciones. De este modo, encauzaron a la comunidad química internacional a centrarse únicamente en los datos experimentales (Rocke, 2010).

El dualismo electroquímico había sido desarrollado en la década de 1810 por el químico sueco Jacob Berzelius (1779-1848) y consistía en una teoría de combinación electroquímica de los elementos basada en experimentos de descomposición electrolítica. Mediante este método se los caracterizaba en función de su polaridad como electronegativo o electropositivo según la forma en que se depositaban en los electrodos y se atribuía a la diferencia entre las polaridades como la causante de la unión. Hacia 1830 el dualismo electroquímico comenzó a aplicarse a los compuestos orgánicos y se amplió mediante la teoría de los radicales orgánicos, a los que se entendían como grupos preformados de elementos, los cuales también podían ser clasificados como electropositivos o electronegativos y por lo tanto se unían entre sí debido a sus diferentes polaridades (Rocke, 1993a).

A pesar del auge de la teoría de los radicales orgánicos, los franceses Auguste Laurent (1807-1853) y Charles Gerhardt (1816-1856) y Charles Adolphe Wurtz (1817-1884), todos estudiantes de Jean Baptiste Dumas (1800-1884), y el inglés Alexander Williamson (1824-1904) comenzaron a construir los pilares de la teoría estructural detectando algunas anomalías en los resultados experimentales que los llevaron a conjeturar sobre la existencia de algo subyacente a sus observaciones debilitando al dualismo electroquímico y a la teoría de los radicales orgánicos.

Uno de los hechos clave para el comienzo de las hipótesis atomísticas fue que en algunos casos elementos como el cloro y el oxígeno (sustancialmente más electronegativos que el hidrógeno en la escala de Berzelius) eran capaces de sustituir al hidrógeno sin alterar en forma significativa las propiedades del compuesto sustituido. Por ejemplo, el ácido tricloroacético y el ácido acético mantienen sus propiedades a pesar de que un elemento como el cloro sustituye al hidrógeno en su composición. Esto llevó a Laurent a pensar en arreglos de elementos en el espacio y moléculas que por sustituciones de alguna de sus partes podían dar lugar a otras moléculas relacionadas.

Por su lado, Gherardt, en 1853, introdujo la *Teoría de los tipos* en la cual se postulaba que todos los compuestos orgánicos derivaban de cuatro tipos inorgánicos básicos, apoyándose en los resultados obtenidos experimentalmente sobre sustituciones de elementos y sin hipotetizar sobre la existencia de átomos o partes (Partington, 1945, Bensusade-Vincent y Stengers, 1997, Cuadro II-2). Un experimento crucial en la formulación y aceptación de la teoría de los tipos fue la *Síntesis de Williamson* de éteres (a partir de un alcóxido y un halogenuro de alquilo) publicada en 1850, que sirvió de base para la experimentación sobre los otros tipos básicos (Rocke, 2010).

Cuadro II-2. Tipos básicos según Gherardt.

Tipo Hidrógeno	Tipo Ácido clorhídrico	Tipo Agua	Tipo Amoníaco
$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$	$\text{O} \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$	$\text{N} \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$
Ejemplos			
$\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$	$\text{O} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix}, \text{O} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$	$\text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}, \text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$

Wurtz, a diferencia de Gerarhdt y siguiendo las ideas de Laurent y Williamson, poseía una representación mental en la que subyacía un mundo submicroscópico. Sostenía que la teoría de los tipos debía vincularse con lo que él llamaba la *atomicidad de los elementos*, es decir a lo que ahora se conoce como la valencia particular de cada átomo. Esto implicaba no sólo la existencia de moléculas formadas por átomos sino también una estructura subatómica. En 1855 planteó que los átomos polivalentes consistían en acumulaciones de equivalentes *monoatómicos* y que el poder de combinación era igual al número de *subátomos* en un átomo (Rocke, 1993a).

Estos trabajos y los diálogos mantenidos con algunos de sus autores y con otros químicos, así como también su propio trabajo experimental (Hiebert, 1959) llevaron a Kekulé a publicar en 1858 su famoso trabajo *Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs* (*La constitución y la metamorfosis de los compuestos químicos y la*

naturaleza química del carbono). De hecho, en este trabajo, se destaca la influencia que ejercieron sobre su pensamiento Williamson, William Odling (1829-1921), Gerhardt y sobre todo Wurtz:

*“Por otro lado, designo mediante la fórmula $H_2\bar{O}$, que el compuesto más simple de hidrógeno y oxígeno, contiene y debe contener **dos** átomos de oxígeno, y que no puede existir ninguna cantidad menor de este compuesto desde que el oxígeno es **di**-atómico. Considero que todos los compuestos que forman parte del mismo tipo, en los que, a través de la misma causa, esto es a través de un elemento (o radical) diatómico, dos elementos monoatómicos se mantienen unidos para convertirse en un todo indivisible, una molécula.”* (El énfasis y las fórmulas con símbolos barrados están presentes en el original, Kekulé, 1858, en Benfey, 1963, p.114).

Más adelante, en el mismo artículo, específicamente en el apartado: *La constitución de los radicales y la naturaleza del carbono*, planteó la tetravalencia del carbono:

*“Si solamente se consideran los compuestos más simples del carbono (gas de los pantanos, cloruro de metilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, ácido carbónico, gas fosgeno, disulfuro de carbono, ácido prúsico, etc.), es sorprendente que la menor cantidad posible de carbono detectada por los químicos, o sea el **átomo**, siempre se combina con cuatro átomos de un elemento monoatómico, o con dos átomos de uno diatómico; ya que en general, la suma de las unidades químicas de los elementos que se unen a un átomo de carbono es igual a 4. Esto conduce a considerar al átomo de carbono como **tetraatómico** (o tetrabásico).*

En consecuencia, el carbono toma su lugar (...) como el único representante de un cuarto grupo ya conocido (los compuestos de boro y silicio todavía son poco conocidos)” (El énfasis está en el original, Kekulé, 1858, en Benfey, 1963, p.127).

Es decir, Kekulé amplió la teoría de los tipos de Gerhardt con lo que podría denominarse *tipo metano*, y además, señaló la posibilidad de unión entre átomos de carbono:

“En el caso de las sustancias que contienen varios átomos de carbono, uno debe suponer que por lo menos algunos de los átomos del compuesto se unan de la misma manera (...) por la afinidad del carbono, y que los átomos de carbono se alineen uno al lado del otro, debido a que una porción de la afinidad del átomo de un carbono se une, por supuesto, a una porción igual de la afinidad del otro.” (Kekulé, 1858, en Benfey, 1963, p.128).

Fue en esta publicación, además, en la que se utilizó por primera vez la metáfora *esqueleto carbonado* para hacer referencia a la unión de varios átomos de carbono, la cual es ampliamente difundida en nuestros días.

Más de treinta años después, en 1890 y con motivo de una celebración en su honor, Kekulé indicó que la idea de la tetravalencia vino a él en un sueño que tuvo mientras viajaba en un colectivo londinense:

“Caí en una ensoñación y ¡he aquí los átomos jugueteando ante mis ojos! Siempre, hasta ese momento, estos diminutos seres se me habían aparecido, siempre habían estado en movimiento; pero hasta ese momento nunca había sido capaz de discernir la naturaleza de su movimiento. Sin embargo, ahora, veía como, frecuentemente, dos átomos más pequeños se unieron para formar un par, como uno más grande abrazaba a dos más pequeños, como unos todavía más grandes estaban formados por tres y hasta cuatro más pequeños que se mantenían unidos; mientras tanto todo en conjunto se mantenía dando vueltas en una vertiginosa danza. Vi como los más grandes formaban una cadena arrastrando los más pequeños detrás de ellos, pero sólo en los extremos de la cadena (...) El grito del conductor: ‘Clapham Road,’ me despertó de mi sueño, pero pasé una parte de la noche transcribiendo estas formas de sueño en el papel o por lo menos haciendo bocetos. Este fue el origen de la ‘Structurtheorie’.” (Kekulé citado en Japp, 1988, p. 100).

Casi simultáneamente, en el mismo año pero unos meses después, el químico escocés Scott Couper (1831-1892) publicó tres versiones que comprendían conceptualizaciones similares a las de Kekulé. Quizás, estas coincidencias se debieran a que las grandes concepciones teóricas *están en el aire y si un científico no la expresa pronto lo hará otro* tal como sostenía Kekulé (Walker, 1939) o más bien surja debido a que Couper en ese momento, estaba trabajando en París bajo la tutela de Wurtz (Bensuade-Vincent y Stengers, 1997) y se viera influenciado, al igual que Kekulé, por las conceptualizaciones de su tutor. Couper señaló la existencia de una característica común a todos los elementos, la *afinidad química*, que podía presentarse en dos formas diferentes:

- *afinidad electiva*: la que los elementos poseen por otros elementos, y
- *afinidad de grado*: la que indica el límite de la combinación. Es la que se ejerce entre dos elementos cuando se combinan en proporciones múltiples.

Además, definió la afinidad en términos de poder de combinación (como ya lo había hecho Frankland en 1852) en lugar de la atomicidad y subátomos diferenciándose de Kekulé. No obstante, al igual que éste planteó la tetravalencia del carbono y la posibilidad de combinación entre átomos de carbono sosteniendo que estas dos propiedades eran suficientes para explicar completamente a la Química Orgánica. En estos artículos Couper solicitó explícitamente ser reconocido como el primero en señalar la posibilidad del carbono en combinarse consigo mismo. Sin embargo, no lo consiguió, ya que el trabajo de Kekulé realmente había sido anterior a la primera versión presentada por Couper debido a que Wurtz, su tutor, demoró la presentación de su trabajo. Este hecho provocó un malentendido con Wurtz, y este último lo despidió de su laboratorio. Entonces, Couper retornó a Edimburgo y pocos meses después enfermó no volviendo a investigar, y así su trabajo fue quedando en el olvido (Rocke, 1993a).

ii. De las ideas a las representaciones estructurales.

Las ideas presentadas por Kekulé y Couper permitieron el desarrollo de distintos tipos representaciones externas que daban cuenta de la capacidad de combinación de los átomos. Tal como se ilustra en la Figura II-3, Couper hizo uso de ellas en sus artículos de 1858.

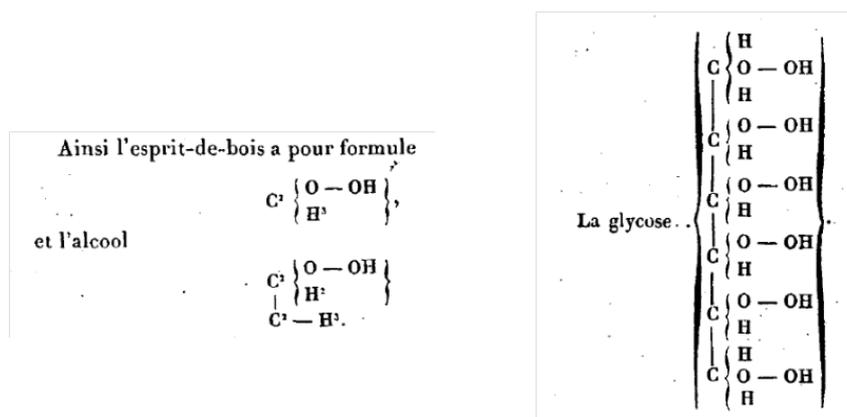


Figura II-3. Izquierda: representaciones del metanol (esprit-de-bois) y del etanol (alcool). Derecha: representación de la glucosa (glycose). En todas ellas el oxígeno se representa con peso equivalente de ocho. (Couper, 1858, p.480 y p.487).

Kekulé por su parte, recién las publicó un año más tarde, en 1859, aunque en sus clases ya las utilizaba desde 1857. En este caso, las fórmulas eran totalmente distintas a las actuales y se las conoce como *fórmulas tipo salchichas* (Figura II-4).

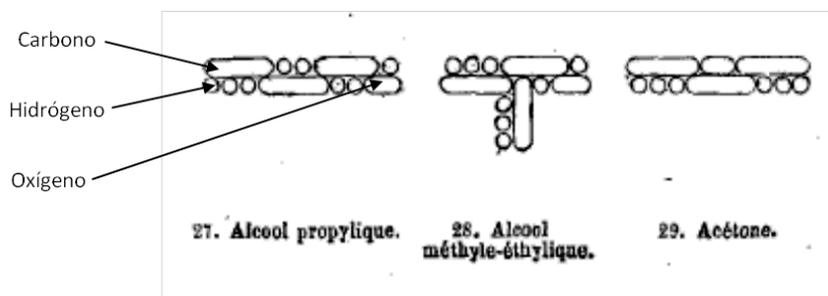


Figura II-4. Representaciones del 1-propanol (27), 2-propanol (28), acetona (29) (Kekulé, 1865, p. 110, las aclaraciones son mías).

Otras representaciones propuestas fueron las del químico vienés Jan Joseph Loschmidt (1821-1895) quien publicó en 1861 un cuadernillo con más de trescientas fórmulas gráficas (Figura II-5), popularizado recién en 1913 por la reimpresión editada por Richard Anschütz (1852-1937), un estudiante de Kekulé (Rocke, 1993a).

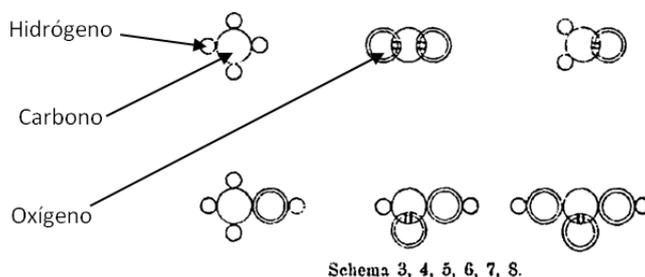


Figura II-5. De izquierda a derecha, arriba: metano, dióxido de carbono, metanal, abajo: alcohol metílico, ácido metanoico, ácido carbónico (Loschmidt, 1861, p. 7, las aclaraciones son mías).

En tanto, las fórmulas más cercanas a las que utilizamos en nuestros días fueron las propuestas por Alexander Crum Brown (1838–1922) en su tesis doctoral de 1861 (Figura II-6) y que fueron luego popularizadas por Julius Lothar Meyer (1830-1895), Emil Erlenmeyer (1825-1909) y principalmente por Frankland, quien las utilizó en su libro de texto de 1866 (Jensen, 2009). En apariencia similar a las actuales, las fórmulas de Crum Brown representaban a las *líneas de fuerza* que unen a los de los elementos constituyentes de las moléculas mediante líneas de puntos.

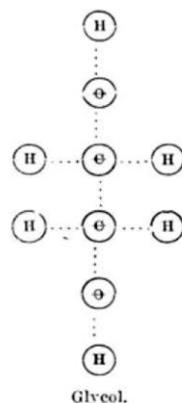


Figura II-6. Representación del 1,2-etanodiol (Crum Brown, 1861, p. 24).

También existieron algunas otras propuestas de fórmulas químicas, por ejemplo Wurtz había llegado a plantear unas muy similares a las de Kekulé (Mason, 1943). A diferencia de lo que ocurre en nuestros días, en su mayoría solamente simbolizaban la constitución de las moléculas y no intentaban mostrar relación espacial alguna entre los átomos. Es decir, no intentaban representar la estructura del compuesto. Graham (1964) indicó que recién Alexander Michailovich Butlerov (1828-1886) –quien estuvo en contacto con Kekulé y trabajó también con Wurtz y Couper entre 1857 y 1858– cambió esta situación en 1861, tal como aparece en la siguiente cita:

“Si intentamos ahora definir la estructura química de las sustancias y si tenemos éxito en expresarla con nuestras fórmulas, entonces aquellas fórmulas serán, aunque no completamente, fórmulas racionales reales... Para cada sustancia habrá, por lo tanto, una fórmula racional, y cuando las leyes generales de las propiedades de las sustancias sean bien conocidas, esa fórmula expresará todas las propiedades.” (Butlerov, citado en Graham, 1964, pp. 25-26).

No obstante, Rocke (1993a, 2010) argumenta que Butlerov, al igual que sus colegas, se limitaba a indicar la combinación entre los átomos en sus fórmulas y no su disposición espacial. Contradiendo a Graham, interpreta que el renombre de Butlerov se debió al intento de los historiadores soviéticos, en los tiempos de Stalin y Khrushchev, por resaltar la importancia del químico. Sin embargo, se debe agradecer a Butlerov la introducción de la expresión *estructura química* en el vocabulario químico, que permitiera tiempo después que la teoría fuera recordada como *teoría estructural*.

Fue así que durante aquel tiempo, a partir de consensos y la construcción de significados compartidos por los muchos químicos que participaron tanto de las

discusiones como aportando su trabajo experimental en el laboratorio, se consolidó un nuevo modelo que permitió interpretar los resultados y realizar nuevas inferencias. El éxito de la teoría estructural implicó un cambio en la forma en que los químicos conceptualizaban a los compuestos. Se pasó de un modelo de unión química basado en la diferencia de polaridad entre los elementos o radicales, a un modelo de compuestos constituidos por átomos unidos de acuerdo con su poder combinatorio. Esto último junto con la idea de que los átomos de carbono poseen la capacidad de enlazarse entre sí, hizo que se generaran múltiples representaciones.

En términos lakatosianos, este cambio en la forma de conceptualizar la composición de la materia puede interpretarse como el triunfo del programa de investigación de la teoría estructural sobre el del dualismo electroquímico. Sin embargo, Rocke (1993a) sostiene que el proceso desde que surgieron las primeras anomalías hasta el establecimiento de la teoría estructural implicó un cambio profundo, paradigmático, en la forma de entender las sustancias químicas, y por lo tanto, constituyó una verdadera revolución en términos khuneanos.

Tal vez, las fórmulas químicas no hayan cambiado demasiado en su aspecto exterior pero sí en lo que refiere a su significado. Desde la teoría estructural hasta las teorías de unión actuales hay un largo camino que se recorrerá en el apartado siguiente con el estudio de la elucidación estructural del benceno.

b. Determinación de una estructura y una fórmula para el benceno.

Bajo el nombre de bencina primero y luego de benzol, el benceno era ya conocido desde 1825 como una sustancia presente en el gas de alumbrado, que podía obtenerse a partir de la esencia de benjuí. El interés en esta sustancia creció debido a su importancia comercial e industrial lo que motivó un incremento de las investigaciones. Pasados unos años se convirtió en un problema para la comunidad de químicos porque no lograban explicar adecuadamente la naturaleza de sus propiedades. Los datos empíricos obtenidos del arduo trabajo experimental, resultaban anómalos o al menos difíciles de interpretar con los conocimientos de la época. Fueron necesarios muchos años, para que los químicos dieran con una explicación que permitiera comprender las propiedades de este compuesto (Rocke, 1985).

Entre los factores que influyeron sobre el conocimiento acerca de la estructura del benceno pueden reconocerse:

- la determinación de su composición elemental y el establecimiento de su fórmula empírica,
- el reconocimiento de la existencia de isómeros,
- las propiedades químicas particulares,
- la disponibilidad de nuevos dispositivos tecnológicos aplicados a la investigación química (desde el análisis elemental hasta la cristalografía y los métodos espectroscópicos) y
- el desarrollo de diversas teorías para explicar el enlace químico: la teoría estructural, las teorías electrónicas y las derivadas de la mecánica cuántica (teoría de enlace de valencia –TEV – y teoría de orbitales moleculares –TOM).

A continuación se presentará el modo en que la interacción de estos factores fue dando lugar a distintas conceptualizaciones sobre la estructura del benceno. Para facilitar la lectura se dividirá el relato en tres períodos históricos relacionados con las formas de concebir al enlace químico. Se culmina con un cuarto apartado que resume la historia de redescrpciones y representaciones de la estructura del benceno.

i. La estructura del benceno en el seno de la teoría estructural.

Durante el período de apogeo de la teoría estructural se propusieron distintas explicaciones sobre la estructura del benceno. Ya en los trabajos fundacionales de 1858, tanto Kekulé como Couper habían hecho alguna referencia al tema. Kekulé había indicado que los alquenos y los compuestos aromáticos debían tener un arreglo más denso de átomos de carbono que los hacía diferentes de los otros compuestos que contenían carbono. Couper, en tanto, había propuesto la fórmula para el ácido salicílico en dónde representaba al núcleo bencénico como un dialeno (Figura II-7).

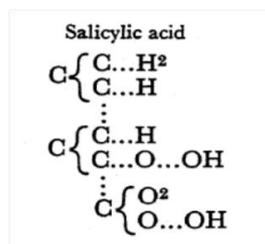


Figura II-7. Representación del ácido salicílico. El oxígeno se representa con peso equivalente de ocho (Couper, 1858, en Benfey, 1963, p.135).

Algunos autores distinguen a Loschmidt como el primer científico que postulara una estructura cíclica para el benceno como un círculo con seis puntos de unión en 1861 (Wiswesser, 1989, Wotiz y Noe, 1993). Contrariamente, Rocke (1985, 1993b) sostiene que realmente no presentó un resultado definitivo y que el círculo no significaba un ciclo de carbonos sino la indefinición de Loschmidt, quien no podía asegurar si el benceno estaba constituido por un dialeno o por ciclopropilos unidos (Figura II-8).

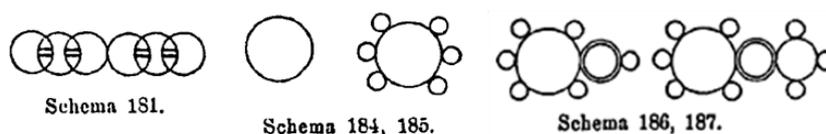


Figura II-8. De izquierda a derecha: benceno representado como dialeno (schema 181), núcleo de seis carbonos y benceno representados con círculos (schema 184 y 185), representaciones de fenol y anisol (schema 186 y 187, Loschmidt, 1861, reimp.1913, pp. 58-60).

Debido a las dificultades en el aislamiento por la ineficiencia de la destilación fraccionada utilizada hacia mediados del s. XIX, recién en 1864, pudo confirmarse la cantidad de isómeros mono y disustituídos y que el benceno estaba constituido por seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno. En ese mismo año, basándose en sus propiedades químicas, Kekulé sugirió en su libro de texto que los alquenos podrían poseer afinidades libres, mientras que los hidrocarburos aromáticos deberían tener algún arreglo de uniones múltiples (Rocke, 1985, 2010).

En enero de 1865, Kekulé publicó su primer trabajo sobre la estructura del benceno y propuso una estructura cíclica en base a sus ideas anteriores. Planteó que en las sustancias aromáticas existía un grupo común al que describió de la siguiente manera:

*“Se puede admitir que, incluso más átomos de carbono se unen por la combinación de **dos** afinidades de cada uno de ellos. Incluso se puede admitir que se combinen alternativamente por **una** y por **dos** afinidades.*

Se podría expresar estos dos modos de combinaciones por las series:

1/1; 1/1; 1/1; 1/1; etc.

1/1; 2/2; 1/1; 2/2; etc.

Si el primer modo explica la composición de las sustancias grasas, el segundo refleja la composición de las sustancias aromáticas, o por lo menos del núcleo que es común a todas ellas.

En efecto, seis átomos de carbono que se combinen según esta ley de simetría darán un grupo, que, considerado como una cadena abierta, tendrá ocho afinidades no saturadas. Si se acepta, sin embargo, que los dos átomos en los extremos de la cadena se combinan entre sí, tendremos una cadena cerrada con seis afinidades insaturados.

Es de esta cadena cerrada de la que derivan las sustancias que son designadas generalmente con el nombre de ‘sustancias aromáticas’.” (El énfasis y las comillas están en el original, Kekulé, 1865, pp. 99-100).

Estas cadenas, cerrada y abierta, las representó con sus fórmulas tipo *salchicha* (Figura II-9). También, en el mismo artículo, y con el mismo tipo de fórmulas describió muchos de los derivados del benceno conocidos hasta ese momento.



Figura II-9. Fórmulas tipo salchicha en la que se representan los enlaces simples y dobles alternados. La segunda (2. Chaîne fermée) simboliza al benceno (Kekulé, 1865, p.108).

Mucho después, en 1890 (en la misma ocasión que contó el sueño que originó su teoría de la atomicidad de 1858) Kekulé relató que mientras estaba en Ghent también un sueño lo ayudó a visualizar la forma en que se disponían los átomos en los compuestos aromáticos:

“Estaba sentado, escribiendo mi libro de texto; pero el trabajo no progresaba; mis pensamientos estaban en otra parte. Me senté en mi silla junto al fuego y me dormí. Una vez más los átomos estaban jugueteando frente a mis ojos. Esta vez grupos más pequeños se mantenían modestamente en el fondo. Mi ojo mental, agudizado por repetidas visiones de este tipo, ahora podía distinguir estructuras grandes, de diversas conformaciones: largas filas, a veces muy apretadas, todo entrelazado y girando en un movimiento como de serpientes. ¿Qué fue eso? Una de las serpientes se habían apoderado su propia cola, y la forma giró burlonamente ante mis ojos. Me desperté

como si hubiera habido un relámpago, y esta vez también me pasé el resto de la noche desarrollando las consecuencias de la hipótesis.” (Jaap, 1898, p. 100).

No se puede estar seguro si ambos sueños de Kekulé fueron reales, pero gracias a su trabajo de 1865, que fue bien recibido por la mayoría de los químicos de su época, se abrió una línea de investigación para estudiar sus hipótesis (Rocke, 1985, 2010).

Poco después, en el mismo año, el propio Kekulé agregó dos hipótesis alternativas para el benceno, sin distinguir las hipótesis de los diagramas utilizados para representarlas:

- Hexagonal: los vértices del hexágono estaban ocupados por los hidrógenos.
- Triangular: formada por tres grupos de dos átomos de carbono combinados entre sí por *dos unidades de atracción* y donde los seis átomos de hidrógeno poseían dos naturalezas diferentes, tres interiores y tres exteriores.

Estas hipótesis debían ser probadas mediante la síntesis de isómeros de bencenos sustituidos porque, según el mismo autor, con los conocidos hasta el momento no podía llegarse a preferir una sobre la otra.

Es interesante destacar la estrecha relación que en esta propuesta desempeñaron, la necesidad de representar las ideas gráficamente y el rol de los modelos moleculares. Seguramente estas hipótesis surgieron del trabajo con los modelos moleculares que Kekulé utilizaba para sus clases (Rocke, 1985, Figura II-10). Es decir, los modelos creados por Kekulé a imagen y semejanza de sus *sueños* le sirvieron para continuar imaginando. En consecuencia, éste podría ser un buen ejemplo de como la producción de conceptos en Química no proviene solamente de las representaciones mentales del científico, sino también de las representaciones materiales que utiliza (Francoeur, 2000).

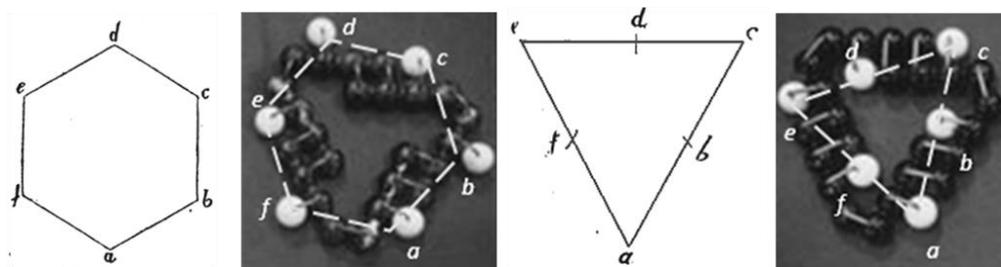


Figura II-10. Izquierda: Hipótesis hexagonal (Kekulé, 1865, p. 553) y modelos moleculares dispuestos con hidrógenos en los vértices de un hexágono. Derecha: Hipótesis triangular (Kekulé, 1865, p. 554) y modelos moleculares dispuestos con dos tipos de hidrógenos (interiores y exteriores).⁴

Un año más tarde, en 1866, luego de investigar junto a su grupo sobre los isómeros iodados, bromados, derivados ácidos y derivados alquílicos del benceno, Kekulé descartó la hipótesis triangular y aceptó la estructura hexagonal debido a su carácter simétrico, presentándola en su libro de texto (Figura II-11). En esta nueva representación, a diferencia de la anterior, los vértices estaban ocupados por átomos de carbono resultando precursora de la fórmula con dobles enlaces conjugados, propuesta también por Kekulé en 1869, y que perdura hasta la actualidad (Walker, 1939).

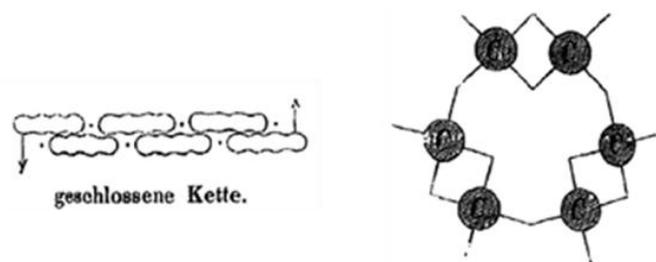


Figura II-11. Fórmulas presentadas en el libro de texto de Kekulé (1866, p. 496).

La reacción inicial a la estructura y fórmula hexagonal para el benceno fue uniformemente favorable. Sin embargo, aún persistían dos problemas sin resolver. El primero consistía en la diferencia entre las propiedades químicas del benceno (y sus derivados) con respecto a los alquenos. El segundo residía en la existencia de un único isómero orto-disustituido, hecho corroborado por tres de sus estudiantes, Albert Ladenburg (1842-1911), Wilhelm Körner (1839-1925), y Adolf Baeyer (1835-1917), en

⁴ Los modelos moleculares que utilizaba Kekulé se encuentran en el Museo de Historia de las Ciencias de la Universidad de Ghent. La imagen se obtuvo de la página del Dr. Robert K. Wismer de la Universidad de Millersville: <http://www.millersville.edu/chemistry/faculty/wismer/wismer.php>

forma aparentemente independiente. Estos problemas llevaron a procurar otras explicaciones plausibles para la estructura del benceno (Figura II-12).

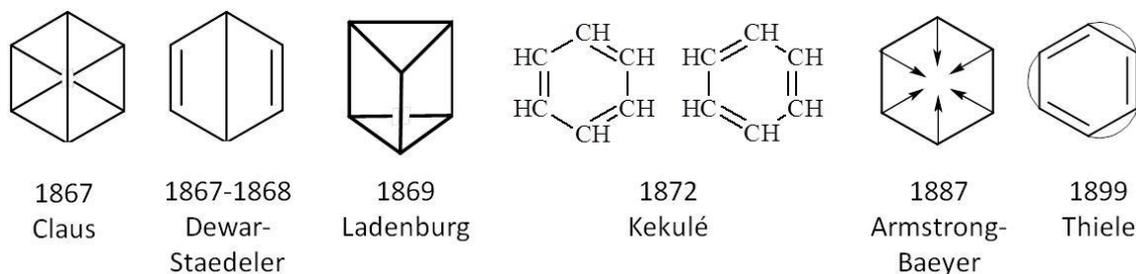


Figura II-12. Hipótesis propuestas en el marco de la teoría estructural.

Entre ellas, las que tuvieron mayor consenso fueron las planteadas por:

- Kekulé (1872): Conocida como *hipótesis oscilante*. A diferencia de la presentada en 1869 que entendía al benceno como una sola estructura –una sola fórmula–, en esta hipótesis pensaba al benceno como una estructura dinámica en donde los enlaces dobles y simples cambiaban de posición en el tiempo, representado por dos fórmulas. Al presentar esta hipótesis, describió la valencia como colisiones entre los átomos cuya frecuencia de colisión dependía del número de enlaces que presentan entre los átomos. En el caso del benceno, entonces, para cada átomo de carbono el número de colisiones en el tiempo sería constante y lo variable, la frecuencia de colisión con cada uno de los dos átomos vecinos (Gero, 1954).
- Armstrong-Baeyer (1887): En esta propuesta, la cuarta valencia de cada uno de los átomos de carbonos se dirigía al centro del compuesto siendo de alguna manera neutralizadas por las vecinas. Aunque Baeyer admitió que esta hipótesis no podía ser probada ganó cierta popularidad entre 1890 y 1900 (Brush, 1999a).
- Thiele (1899): Tuvo gran aceptación hacia el final del siglo XIX y principio del XX. Estaba basada en su teoría de valencias parciales, que podía explicar también los fenómenos de conjugación (Saltzman, 1998).

El uso de modelos moleculares (materiales) contribuyó a la generación de propuestas sobre la estructura del benceno. Así, Körner en 1869, planteó una fórmula tridimensional originada al representar en dos dimensiones una estructura pensada con la ayuda de modelos moleculares tetraédricos (Paoloni, 1992). Otra de las

hipótesis fue la del químico inglés John Norman Collie (1859-1943) que incorporó un componente dinámico a la visión tridimensional, propuesta en 1897, ampliada en 1916 y retomada posteriormente. En esta hipótesis se asumía que cada átomo de carbono vibraba, podía rotar y tomar diferentes posiciones y consecuentemente las posiciones relativas de los átomos alternaban. La molécula pasaba por cinco fases y entre ellas estaban las representadas por las fórmulas de Kekulé de 1872 y de Armstrong- Baeyer. La fórmula fue aceptada aunque resultaba muy complicada para usar en la práctica y de difícil comprensión (Bentley, 1999).

Este relato histórico permite reconstruir una relación cada vez más evidente entre la representación pictórica y las presunciones teóricas sobre la estructura de los compuestos de los químicos que las postulaban. Muestra además la influencia ejercida por el trabajo con modelos moleculares concretos que luego implicara un corrimiento desde la manipulación a la utilización de la propia representación de la estructura como modelo pictórico. Asimismo, se aprecia como el planteamiento de las fórmulas que surgía del trabajo en el laboratorio servía luego de base para continuar con la experimentación en un intento de alcanzar una fórmula que diera cuenta de una estructura para el benceno. Fue así que desde la identificación del benceno en 1825 hasta 1910 se publicaron casi mil trescientos trabajos sobre el tema (Saltzman, 1974).

Un concepto muy ligado a la estructura del benceno es el concepto de *aromaticidad*. En el marco de la teoría estructural, Kekulé había definido a los compuestos aromáticos como sustancias derivadas del benceno:

“Todos estos hechos, obviamente, debe conducirnos a admitir que existe en todos los compuestos aromáticos un grupo común, una especie de núcleo formado por seis átomos de carbono.” (Kekulé, 1865, p. 99).

En 1866, Emil Erlenmeyer (1825-1909) relacionó la aromaticidad con la reactividad de los compuestos aromáticos, considerando así a todas las sustancias que reaccionaban en forma similar al benceno. Por lo tanto, en el seno de la teoría estructural, el término *aromaticidad* hacía referencia a un compuesto cíclico insaturado, derivado del benceno, con propiedades similares a dicha sustancia.

A pesar de los esfuerzos experimentales, la teoría estructural no pudo explicar completamente la estructura del benceno. No obstante, al finalizar esta etapa quedó establecido un consenso sobre la naturaleza cíclica y hexagonal de seis carbonos tetravalentes para la estructura del benceno, sobre la cual se siguió trabajando desde otras perspectivas.

ii. La estructura del benceno a partir de las primeras teorías atómicas.

A partir del reconocimiento del electrón como partícula componente del átomo, surgieron diferentes modelos atómicos que permitieron la redescrición del concepto de valencia, lo que permitió revisar las fórmulas propuestas por la teoría estructural, resignificar algunas y descartar otras.

En el marco del modelo atómico del *budín de pasas* de Joseph Thomson (1856-1940) se interpretaba a la valencia como la habilidad de los átomos para transferir electrones; por tanto, los enlaces químicos se consideraban como uniones polares (Brock, 1998). Es decir, la primera teoría de valencia electrónica volvía a ser dualista considerando a las uniones entre átomos en base a la diferencia de carga.

Aplicando este modelo, el primero en introducir estas nociones en la Química Orgánica fue Harry Fry (1878-1949) en la primera década del siglo XX. En 1921 publicó su libro sobre la concepción electrónica de la valencia y la constitución del benceno, donde convertía las fórmulas estructurales en electrónicas. De todas las estructuras propuestas para el benceno conocidas hasta ese momento, reinterpreta particularmente la de Collie debido a que a partir de ella podía generar la fórmula electrónica más completa (Figura II-13).

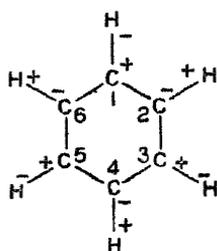


Figura II-13. Fórmula electrónica abreviada del benceno (Fry, 1921, p.50).

Hugo Kauffmann (1870-1957), en 1908, también propuso una fórmula electrónica pero tomando como base la propuesta de valencias parciales de Thiele en la que los átomos vecinos se unían compartiendo tres electrones (Kikuchi, 1997). Esta hipótesis fue desestimada por Pauling en 1931.

A partir de la propuesta del modelo atómico de Bohr (1885-1962), Gilbert Lewis (1875-1946), presentó su reconocida teoría en 1916 la cual el enlace podía deberse tanto a la transferencia de electrones como también a la capacidad de compartirlos que poseían los átomos. Superados los retrasos derivados de la Primera Guerra Mundial, entre 1920 y 1930 esta teoría se extendió a la formulación de los compuestos orgánicos, principalmente por los científicos ingleses quienes tomaron conocimiento de las propuestas de Lewis en una conferencia dictada por Irving Langmuir (1881-1957) donde presentó *la teoría del octeto* y el *enlace covalente* (Saltzman, 1974). En el caso del benceno algunos historiadores atribuyen la aplicación de estos modelos a los trabajos de Robert Robinson (1886-1975, Saltzman, 1974, Brush, 1999a, Russell, 2004) y otros a los de Ernest Crocker (1888-1964, Kikuchi, 1997, Balaban, Schleyer y Rzepa, 2005).

En 1922, Crocker (Figura II-14. a y b) propuso la denominación *electrones aromáticos* a los que ubicaba fuera del ciclo de carbonos y entre ellos, basándose en la estructura planteada previamente por Armstrong-Baeyer (Figura II-12) pero tomando en cuenta las críticas que indicaban la inestabilidad de dicha estructura debida a la repulsión electrónica de las valencias libres. En tanto, 1925 Armit y Robinson propusieron una estructura (Figura II-14. c) como una extensión de la estructura de Thiele (Figura II-12) representando al *sexteto aromático* mediante una circunferencia inscrita en un hexágono regular, fórmula que todavía hoy se utiliza (Brock, 1998).

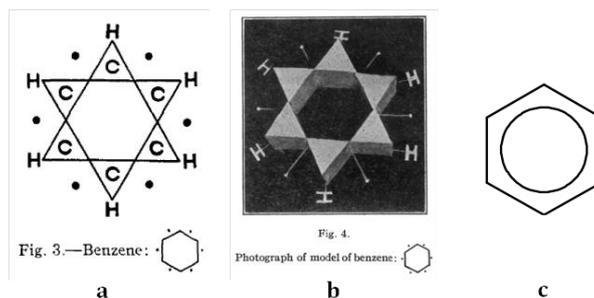


Figura II-14. a. Fórmula propuesta por Crocker (1922, p. 1620). b. Foto de modelo utilizado por Crocker (1922, p.1621). c. Fórmula propuesta por Armit y Robinson en 1925.

En definitiva, aunque trabajando independientemente, el aporte más importante de estos autores fue el planteo de una hipótesis *ad hoc* que relacionaba causalmente los electrones aromáticos/sexteto aromático con las propiedades químicas particulares de estos compuestos. En ambos casos no sólo se redescibían algunas de las fórmulas planteadas en el seno de la teoría estructural, sino que también se atendían a los resultados experimentales cruciales como la síntesis del ciclooctatetraeno en 1911 por parte de Richard Willstätter (1872-1942). Esta síntesis también resignificó el concepto de *aromaticidad* porque el ciclooctatetraeno debía ser un compuesto similar al benceno y en cambio poseía una reactividad característica de los alquenos. Esto hacía que cada vez más se relacionara el concepto de aromaticidad con la posesión de ese *sexteto aromático* que hacía del benceno un compuesto particularmente estable.

Por su parte Christopher Ingold (1893-1970), también en 1922, había retomado una perspectiva dinámica postulando una combinación de las estructuras de Kekulé y de Dewar en equilibrio para el benceno, la cual redescibió después de 1926 cuando adhirió a las teorías electrónicas de enlace (Figura II-15). Ingold sostenía que en una molécula de benceno, la distribución electrónica correspondía a la superposición de todas las estructuras de Lewis posibles. A esta descripción la llamó: *estado mesomérico* (Goodwin, 2010).

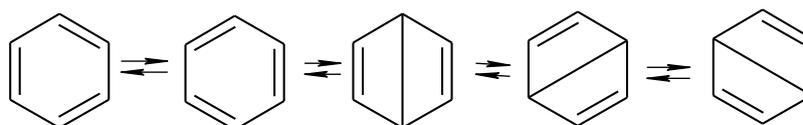


Figura II-15. Propuesta de Ingold del estado mesomérico.

En 1926, también Linus Pauling (1901-1994), una de las figuras más influyentes en la popularización de la mecánica cuántica, aplicó la teoría de Lewis para postular una explicación para la estructura del benceno (Figura II-16) tomando como punto de partida la propuesta de Claus (Figura II-12, p. 47). Para esto consideró a los enlaces covalentes simples como un par de electrones orbitando dos núcleos atómicos, y sugiriendo que la alta estabilidad del benceno se debía a los enlaces cruzados (uniones entre posiciones *para*) y probablemente a su semejanza con los arreglos electrónicos del Neón o el Argón.

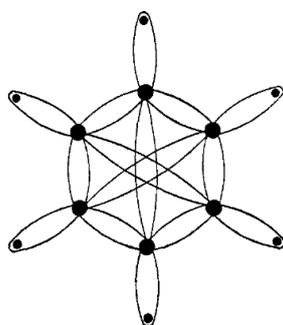


Fig. 5.—The suggested structure of the benzene molecule.

Figura II-16. Estructura del benceno sugerida por Pauling (1926, p. 1140). Las líneas representan las órbitas de los electrones y los círculos negros los núcleos atómicos.

Fue Ingold también quien le suministrara a una joven científica de tan solo 25 años, Kathleen Lonsdale (1903-1971) una muestra de cristales de hexametilbenceno para que los analizara por difracción de rayos X, resultando en un experimento clave en la dilucidación de la estructura molecular de benceno.⁵

Lonsdale interpretó los resultados de la cristalografía infiriendo un anillo bencénico hexagonal y plano, con los ángulos de enlace de 120° . Estos datos, publicados en 1928, fueron aceptados por casi toda la comunidad de químicos hacia 1931 (Julian, 1981). Es interesante destacar que con esta aceptación se profundizaba el carácter modélico de las fórmulas hexagonales y por lo tanto se hacía cada vez más difuso el límite entre estructura (compuesto “real”) y fórmula (representación simbólica). Al mismo tiempo se rechazaban las primeras fórmulas planteadas por Kekulé con los átomos tipo

⁵ Hay que subrayar que Kathleen Lonsdale fue una de las dos primeras mujeres (junto a la microbióloga Marjory Stephenson) en convertirse en miembro de la *Royal Society of London* en 1945 por ser una de las pioneras en este tipo de estudios (Mason, 1992).

salchichas y las triangulares y hexagonales en la que los vértices estaban conformados por hidrógenos, así como cualquier otra que hubiera incluido algún átomo de carbono tetraédrico.

En casi dos décadas, se presentaron múltiples propuestas que implicaron la resignificación de las fórmulas presentadas en el apogeo de la teoría estructural, pero interpretadas en base a las primeras teorías electrónicas. Sin embargo, tampoco se pudo establecer una estructura del benceno, más allá de su carácter hexagonal coincidente con la difracción de rayos X, que diera cuenta de las propiedades químicas que resultaban cada vez más problemáticas.

iii. La estructura del benceno en el marco de la mecánica cuántica.

1. Los primeros aportes de la mecánica cuántica.

Con el surgimiento de la mecánica cuántica, el benceno empezó ser estudiado bajo dos programas de investigación competidores, la teoría de enlace de valencia (TEV) y la teoría de orbitales moleculares (TOM).

En 1931 Eric Hückel (1896-1980) utilizando ambas teorías, concluyó que el mejor tratamiento cuantitativo para explicar el *sexteto aromático* (los seis electrones π) era la TOM debido a que de acuerdo con esta teoría estos electrones podían ser interpretados como una capa cerrada, análoga a la de los gases nobles lo que explicaba la estabilidad que presenta. A partir de esto dedujo su famosa *regla* (de Hückel), con la cual se podía entender el hecho de que una molécula cíclica con dobles enlaces conjugados como el ciclooctatetraeno no tuviera las mismas propiedades químicas que el benceno (Kikuchi, 1997). A partir de sus investigaciones desarrolló un programa reduccionista según el cual la Química Orgánica podía ser interpretada desde la mecánica cuántica. Sin embargo sus publicaciones, con abundantes fórmulas matemáticas y sin ilustraciones, resultaron demasiado técnicas para sus potenciales lectores, y tal vez por ello los químicos no prestaron atención a sus aportes hasta que en 1937 Hückel terminó abandonando este tipo de investigaciones (Simões, 2008a).

Por su parte, en 1933, Pauling y George Wheland (1907-1962) analizaron la estabilidad de los electrones π del benceno en el marco de la TEV, y concluyeron que era el

resultado de la resonancia de cinco estructuras canónicas, de las cuales las estructuras de Kekulé eran las más contribuyentes (Figura II-17).



FIG. 1. The five canonical structures contributing to the normal state of the benzene molecule.

Figura II-17. Las cinco estructuras canónicas contribuyentes (Pauling y Wheland, 1933, p.364).

En ese trabajo, Pauling y Wheland, se presentaban como seguidores de una tradición de químicos orgánicos citando al comienzo de su publicación algunos de los intentos que la teoría estructural clásica había realizado para explicar las propiedades de los compuestos aromáticos (Figura II-18).

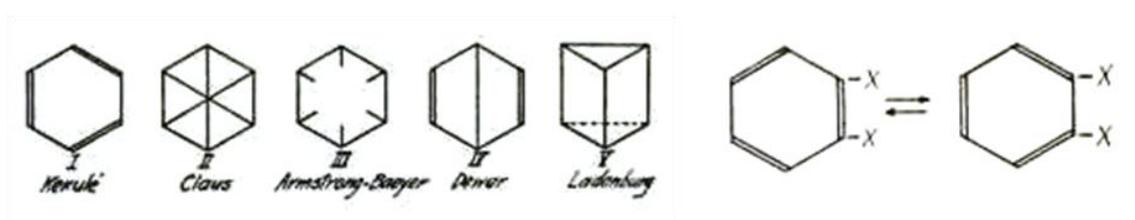


Figura II-18. Fórmulas presentadas en la introducción por Pauling y Wheland (1933, p.362).

Entre estas fórmulas destacaron la hipótesis oscilante de Kekulé de 1872 exponiendo que a través de la mecánica cuántica finalmente se llegaba a la solución del problema de la estructura del benceno:

“(…) se ha vuelto evidente para los trabajadores de este campo (la mecánica cuántica) que la resonancia del benceno entre las dos estructuras equivalentes de Kekulé fue una característica esencial de la estructura de esta molécula, que da cuenta de la simetría hexagonal del anillo y de su destacable estabilidad, y parece probable que el tratamiento mecánico cuántico a las moléculas aromáticas nos conducirá a una completa y satisfactoria explicación de la existencia y características de estas propiedades.” (Pauling y Wheland, 1933, p. 363).

En esta publicación se refirieron a los complejos tratamientos mecánico-cuánticos que había propuesto Hückel para la estructura del benceno, pero dada su dificultad, adoptaron, lo que para ellos era, un método mucho más simple que podía extenderse incluso al naftaleno.

2. La resonancia en sus diferentes acepciones.

En los diferentes trabajos de Pauling existió una evolución del significado del término *resonancia* (Kerber, 2006). En 1932, lo aplicaba para el caso de sistemas poliatómicos con estados electrónicos de energías similares:

“En este caso ninguna de las fórmulas electrónicas puede describir la molécula, pero sí ambas, y quizás con una más importante que la otra. La molécula puede ser descrita como fluctuando rápidamente entre dos fórmulas electrónicas y adquiriendo una estabilidad mayor que cualquiera de las fórmulas a través de la ‘energía de resonancia’ de esta fluctuación.” (Las comillas están en el original, Pauling, 1932, pp. 996-997).

Es decir, una primera interpretación describía a la resonancia como un equilibrio, aunque no se la definiera explícitamente de este modo. Pauling y Wheland, en su artículo de 1933, solamente planteaban los cálculos y atribuían a la resonancia entre las estructuras de Kekulé las propiedades particulares de la molécula. Más adelante, en el mismo año, Pauling y Sherman mencionaban que cuando una molécula no podía ser descrita por una sola distribución de enlaces de valencia:

“(...) se dice que resuena entre las correspondientes estructuras electrónicas” (Pauling y Sherman, 1933, p. 606).

Es decir que en la década de 1930, la resonancia se entendía como un equilibrio entre estructuras canónicas. Esta misma conceptualización fue mantenida por Pauling en su segunda edición del libro *La naturaleza del enlace químico* de 1945, en donde incorporaba un nuevo símbolo en una nota al pie, la típica flecha de dos puntas (\leftrightarrow), adjudicándole la autoría a Arndt y Eistert. También introdujo el verbo *resonar* en variadas conjugaciones (Kerber, 2006). No fue hasta la tercera y última edición de su libro (1960) donde se deja de pensar en la resonancia como un equilibrio:

“El estado normal de la molécula no se representa por ninguna de las estructuras alternativas razonables, sino que puede ser representado por una combinación de ellas, la contribución individual se determina por su naturaleza y estabilidad. La molécula es por lo tanto descrita como resonando entre varias estructuras de uniones valencia.” (El énfasis está en el original, Pauling, 1960, p. 184).

Varias podrían ser las causas del cambio en la conceptualización de la resonancia. Una podría deberse a una modificación en la representación interna que sostenía Pauling sobre estos conceptos. De hecho la concepción de Pauling sobre la estructura del

benceno ya había evolucionado desde su adopción de las teorías de Lewis y Langmuir al tratamiento mecánico cuántico realizado después de haber estudiado en Europa entre 1926 y 1927 con Arnold Sommerfeld (1868-1951), Erwin Schrödinger (1887-1961) y Niels Bohr (1885-1962), mostrando un comportamiento reflexivo en su proceso de construcción de conocimiento.

Otra de las posibles causas de que en un principio se haya presentado a la resonancia como un equilibrio podría ser el intento que se le atribuye a Pauling de explicar el concepto sin matematizarlo, tratando de crear un vínculo entre la mecánica cuántica y la teoría estructural. Ese intento fue bien recibido principalmente por la comunidad británica de químicos y entre ellos especialmente por Ingold debido a que su *mesomerismo* podía ser entendido como la *resonancia* de las estructuras canónicas y se volvió un importante difusor de estos conceptos (Brush, 1999a, 1999b). Esta aceptación pudo haber permitido un mejor desarrollo de las ideas de Pauling sobre el concepto de resonancia.

Ingold, en 1934 indicaba que:

“La teoría del efecto mesomérico nos lleva a la hipótesis del benceno que puede ser vista como una versión modernizada tanto de la fórmula oscilante de Kekulé como de la fórmula de valencias parciales de Thiele, cada electrón desplazado del duplete se comparte tanto por el C_1C_2 como por C_2C_3 , y la molécula así posee seis ejes de simetría.” (Ingold, 1934, p. 247).

Luego agregaba que:

“La teoría de la degeneración electrónica en sistemas conjugados ha sido desarrollada independientemente por L. Pauling (34,35), quien ha estudiado en detalle desde el punto de vista de la mecánica cuántica el caso especial de la conjugación cíclica encontrada en el benceno y otros sistemas aromáticos, él ha sido capaz, también, de desarrollar un método de tratamiento cuyo principio permite la perturbación energética de los sistemas de hidrocarburos insaturados conjugados en forma comparable. Pauling describe el fenómeno bajo el nombre de ‘resonancia’ (...) Es claramente un punto esencial de la teoría de valencias degeneradas que el efecto energético por el cual el sistema adquiere mayor estabilidad corresponde a nuevos movimientos electrónicos en funciones de onda modificadas especialmente. Por otro lado, la idea que parece haber ganado terreno recientemente es que la concepción de un estado mesomérico es innecesaria, que las estructuras no perturbadas (llamaba así a las estructuras que representaban las estructuras resonantes) son las que realmente

existen, y que existe un pasaje de una a otra y otra 'como tautómeros pero mucho más rápidamente', y la gran frecuencia de intercambio es la que da cuenta del efecto energético." (Las comillas están en el original, Ingold, 1934, p. 251).

Además, Ingold representaba al benceno mediante una fórmula doble (Figura II-19):

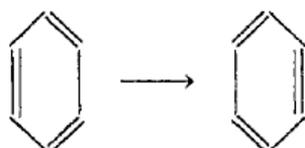


Figura II-19. Benceno en su estado mesomérico (Ingold, 1934, p. 247).

Además de los cambios de las conceptualizaciones brindadas por Pauling, de las cuales se hizo eco Ingold, otra fuente de posible confusión entre resonancia y equilibrio pudo haber surgido del experimento de Levine y Cole en 1932, quienes llevaron a cabo la ozonólisis del *o*-xileno. En la introducción de su trabajo predijeron que los productos que se obtendrían a partir del *o*-xileno considerando el equilibrio de las dos estructuras contribuyentes (Figura II-20). De la mezcla de productos de la descomposición se aislaron las sustancias predichas, entonces concluyeron que el *o*-xileno existía en las dos configuraciones isoméricas.

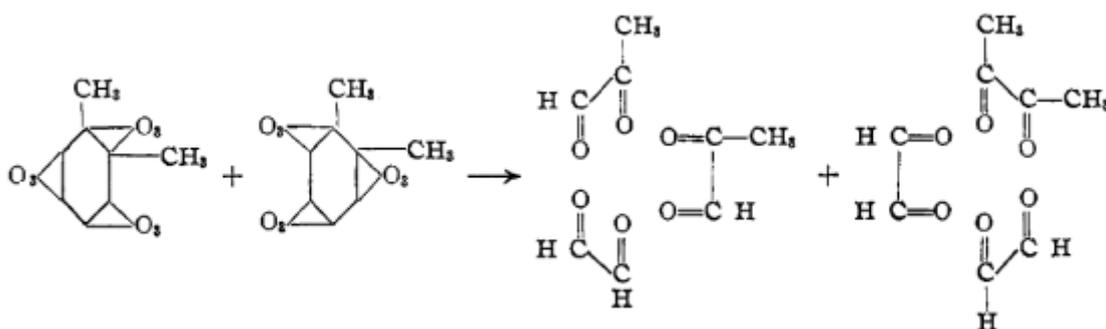


Figura II-20. Productos de la ozonólisis del *o*-xileno propuestos por Levine y Cole (1932, p. 339).

Luego otros químicos alemanes Wibaut y Haayman publicaron en 1939 y en 1941 dos trabajos que apoyaban al de Levine y Cole, en dónde determinaban cuantitativamente el rendimiento de la reacción. En el primero de ellos llegaban a la misma conclusión que sus antecesores. Sin embargo, en el segundo reinterpretaron sus resultados

indicando que los mismos eran consistentes con el concepto de mesomerismo y la noción de resonancia de Pauling (Brush, 1999a).

En ese tiempo, Wheland trató de resolver la confusión reinante entre estructuras resonantes y estructuras en equilibrio. Difería con Pauling sobre lo que significaba la resonancia. Mientras que para Pauling la resonancia tenía el mismo estatus que un doble o triple enlace y consideraba que se trataba de un concepto que podría haberse derivado a partir de la experimentación, para Wheland el concepto no se correspondía con una propiedad intrínseca de la molécula. Justificaba su postura en que la TEV era una de las formas de acercarse al estudio de las moléculas desde la mecánica cuántica pero no la única y que dentro de la TEV existían elementos arbitrarios como por ejemplo la selección de las estructuras canónicas (Simões, 2008a).

En su intento por resolver la confusión, Wheland generó una serie de reglas para distinguir fácilmente entre equilibrio y resonancia e introdujo una analogía que perdura hasta nuestros días:

“El significado de la distinción entre el tautomerismo y el nuevo concepto (resonancia) puede ser aclarado con la ayuda de una analogía. Una mula es un híbrido entre un caballo y un burro. Esto no significa que algunas mulas sean caballos y el resto sean burros, o que dada una mula parte del tiempo sea un caballo y el resto del tiempo sea una mula. En cambio, significa que la mula es una nueva clase de animal, ni un caballo ni un burro, pero un intermedio entre los dos que posee en alguna medida características de ambos.” (Wheland citado por Park, 1999, p. 39).

Además, fue especialmente cuidadoso en el uso del vocabulario utilizado en sus publicaciones para evitar malentendidos. Por ejemplo propuso dejar de usar frases comunes como *“el híbrido resuena entre las estructuras”* o *“las estructuras resuenan entre ellas”*, para no dar la impresión de que la resonancia tuviera algún significado físico. En su lugar, propuso que se dijera que *“la sustancia en cuestión podía ser considerada como un híbrido de resonancia”* o que *“existe resonancia”*. Más aun, terminó abandonando su analogía de la mula debido a que tanto el caballo como el burro tenían existencia real, reemplazándola por la analogía del rinoceronte (Park, 1999).

“Podemos imaginar que un viajero medieval, en el curso de su viaje, ve a un rinoceronte, y que luego del retorno a su hogar, intentó describir esta extraña bestia a sus amigos. Una forma conveniente para comunicar una idea aproximadamente correcta de la apariencia del animal podría ser que dijera que el rinoceronte es un intermedio entre un dragón y un unicornio; porque, como podemos asumir, la gente con la que estaba hablando tenía ideas bastante claras del aspecto de estas dos últimas criaturas puramente míticas. En forma similar, una forma conveniente de dar una descripción aproximada de la estructura del benceno es decir que es un intermedio entre dos estructuras de Kekulé puramente imaginarias.” (Wheland, citado por Park, 1999, p. 42).

Pero tampoco esta analogía lo convenció y adoptó una tercera que no tuviera la restricción del número de estructuras contribuyentes al híbrido y el tipo de contribución de cada una:

“El mejor modo de describir la personalidad de un hombre es compararlo con un personaje de ficción. Por ejemplo, si decimos que un hombre real, John Doe, está entre Sherlock Holmes y Don Quijote, damos una idea bastante clara de cómo es John Doe, aunque ni Sherlock Holmes, ni Don Quijote hayan vivido. Más aun, si ahora decimos que John Doe es más parecido a Sherlock Holmes que a Don Quijote, y que también tiene alguna semejanza a Sir Galahad, estamos creando una imagen todavía más exacta.” (Wheland, citado por Park, 1999, p.42).

3. De la TEV a la TOM: El benceno y la aromaticidad en la actualidad.

Si bien el trabajo de Pauling y Wheland de 1933 tuvo un fuerte apoyo por los químicos de la época, luego de la Segunda Guerra Mundial, la TEV tuvo una disminución de los adherentes con un aumento de los científicos a favor de la TOM⁶. Si bien por aquella época el físico Robert Mulliken (1896-1986) había trabajado sobre la TOM, no escribió ninguna publicación que difundiera sus ideas, lo que muestra otra de las facetas imprescindibles del trabajo científico.

Hubo tres causas principales:

- 1) La TOM tenía un mayor poder explicativo para algunos datos experimentales relacionados con la espectroscopía y las propiedades magnéticas del benceno (no

⁶ Los científicos soviéticos se opusieron fuertemente a la teoría de la resonancia pero no fue esta la causa por la cual se favoreció a la TOM. Para profundizar sobre esta oposición consultar: Graham, L. (1964). A Soviet Marxist View of Structural Chemistry: The Theory of Resonance Controversy. *Isis*, 55 (1), 20-31, y Pechenkin, A. (1995) The 1949-1951 anti-resonance campaign in soviet science. *LLULL*, 18, 135-166.

se incluye dentro de estas causas las propiedades diferenciales del ciclooctatetraeno porque para ese momento ya se había determinado que el compuesto no era plano y la energía de resonancia de los compuestos no planos es muy pequeña, con lo cual en este aspecto la TEV no se diferenciaba de la TOM).

- 2) La versatilidad de las nuevas computadoras que podían resolver los cálculos matemáticos cada vez más complejos.
- 3) El entusiasmo de Charles Coulson (1910-1974) como defensor de la TOM, así como lo había sido antes Pauling para la TEV, siendo esta última la destacada como principal por la mayoría de los historiadores (Brush, 1999b, Simões, 2008a, 2008b).

En la década de 1950, Coulson recurría a gráficos y diagramas en sus explicaciones sobre los enlaces químicos (Simões, 2007). En la primera edición de su libro *Valence*, de 1952, los utilizó para representar a los orbitales σ y π correspondientes a las dos estructuras de Kekulé (Figura II-21), y la famosa fórmula *doughnut* (Figura II-22). Coulson tuvo la habilidad de presentar a la TOM como parte de la tradición química, facilitando de este modo su aceptación, a pesar de la revisión poco favorable que le realizara Pauling a la primera edición de su libro (Simões, 2008b). En lugar de imponer una visión rupturista, argumentó a favor de la TOM recurriendo a la comparación con la TEV de modo de resaltar las ventajas sobre esta (Brush, 1999b). Indicó que si bien ambos métodos requerían una deslocalización completa, la diferencia radicaba en que la TEV la introducía mediante la superposición de estructuras, mientras que para la TOM no era necesario nada que hiciera recordar a una estructura. También propuso cambiar la forma de referirse a la energía que estabiliza a los compuestos aromáticos cambiando *energía de resonancia* por *energía de deslocalización* porque de esta forma se la describía más precisamente. Además indicó que si bien gran parte de la energía de estabilización del benceno provenía de la deslocalización, también una parte importante surgía de la geometría de la molécula, el ángulo de enlace de cada carbono de 120° que no implicaba ninguna tensión angular. De esta manera preparaba al lector para que termine aceptando la TOM como una versión más precisa y detallada de TEV.

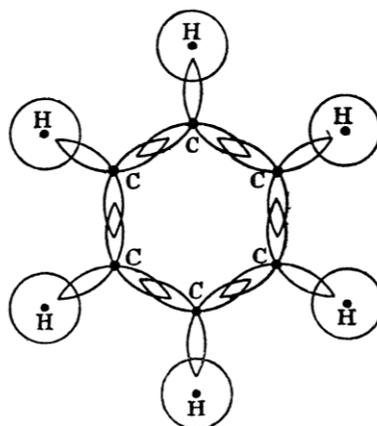
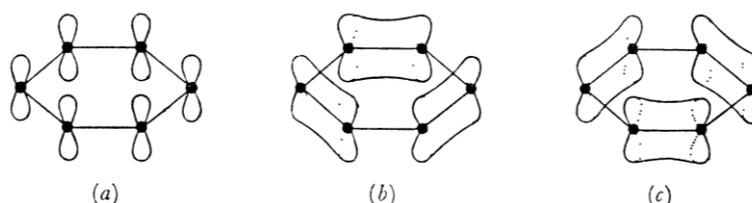
FIG. 9.1. The σ -hybrids of the carbon atoms of benzene.FIG. 9.2. The π -atomic orbitals in benzene (a), and the Kekulé pairing schemes (b, c).

Figura II-21. Representación de los orbitales σ y π del benceno (Coulson, 1953, p. 224).

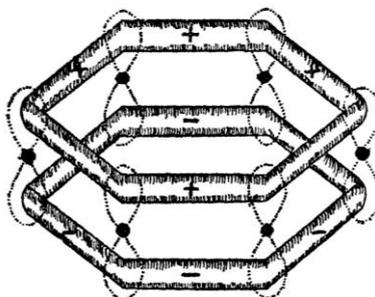
FIG. 9.3. The π -molecular orbitals in benzene (streamers).

Figura II-22. Apariencia de los orbitales moleculares π del benceno (Coulson, 1953, p. 226).

La competencia inicial entre la TEV y la TOM, que se hizo especialmente evidente en la década de 1970, fue disminuyendo con el tiempo, proponiéndose en la actualidad una complementariedad. Sin embargo, para el caso del benceno, y los casos en donde existen descripciones de electrones deslocalizados y en moléculas grandes, finalmente, las funciones de onda de la TOM son más compactas mientras que las de la TEV son mucho más dificultosas (Hoffmann, Shaik y Hiberty, 2003).

La prevalencia primero de la TEV y después de la TOM para el caso de los compuestos aromáticos también implicó cambios en el concepto de aromaticidad; que en un

primer momento, se definía a partir de resonancia de estructuras canónicas y la estabilización energética, y después en función del trabajo de Hückel. Hacia 1960, la mayoría de los químicos acordaron criterios que han perdurado en mayor o menor medida hasta el presente. Desde entonces se considera, aunque no sin revisiones posteriores, que una estructura plana, cíclica, completamente conjugada, con electrones π deslocalizados en una cantidad de $4n+2$ (siendo n un número entero) corresponde a un compuesto aromático y además: a) es más estable que los alquenos análogos debido a la energía de estabilización aromática, b) sus uniones tienen una longitud intermedia entre enlaces simples y dobles y c) posee un anillo de electrones π que les da propiedades magnéticas características. Estas tres características pueden cuantificarse y permiten una división gosera entre compuestos aromáticos, no-aromáticos y antiaromáticos. Sin embargo, como no existen criterios únicos de demarcación deben considerarse simultáneamente otras características adicionales cualitativas para clasificar a los compuestos como aromáticos, como por ejemplo las propiedades químicas distintivas (sustitución en lugar de adición) y las particularidades de absorción en la zona de los espectros ultravioleta e infrarrojo (Krygowski, Cyrański, Czarnocki, Häfelingerb, y Katritzky, 2000, Cyrański, Krygowski, Katritzky, y Schleyer, 2002, Carey y Sundberg, 2007).

4. La mecánica cuántica y la reducción de la Química a la Física.

A partir de las aproximaciones mecánico-cuánticas para la descripción de la estructura de los compuestos químicos ha surgido un gran debate filosófico en torno del problema de la reducción de la Química a la Física. Esto significa que la Química dejaría de ser una ciencia autónoma para ser concebida como parte de la Física. Sin embargo, ni Pauling, ni Coulson poseían esta visión reduccionista. Pauling sostenía que mientras los físicos intentaban formular funciones de onda tan complicadas como sus computadoras pudieran manejar, los químicos eran quienes las interpretaban en función de modelos preexistentes, lo que demostraría el rol central de la Química (Simões, 2007, 2008b). A esto pueden agregarse las palabras de Coulson en el prefacio de la primera edición de su libro:

“Contrariamente a lo que a veces se supone, la química teórica no es un matemático pensando matemáticamente, sino un químico pensando químicamente. Es por eso que

casi todo lo que está en este libro es entendible para un químico y no para un matemático.” (Coulson, 1953, p. v).

Las afirmaciones reduccionistas mayoritariamente han sido enunciadas por físicos aunque no todos ellos las comparten. Por ejemplo, Werner Heisenberg (191-1976), de quien Pauling tomó la idea de la resonancia, se preguntó si la teoría cuántica hubiera tenido el mismo destino si la valencia no hubiera sido un concepto ya desarrollado por los químicos (Simões, 2008a).

Lombardi y Labarca (2005) a diferencia de la mayoría de los filósofos de la Química que basan su defensa contra el reduccionismo teniendo en cuenta lo epistemológico, es decir, sin una reducción a nivel metodológico aunque sí en lo referente al nivel ontológico (aceptando que el objeto de estudio corresponde a la Física), reclaman también una autonomía de la Química también en el nivel ontológico. Una de las defensas a las que recurren es tener en cuenta el carácter previo de las representaciones mentales que permiten acceder al objeto de estudio. Indican en este sentido que no es lo mismo plantear un abordaje desde la Química que desde la Física y en consecuencia, tanto los objetos como las teorías que se obtienen a partir de su estudio estarían relacionados pero no reducidos unos a los otros. En esta línea, la mencionada cita de Heisenberg ilustra esta noción de autonomía ontológica. El concepto de valencia y principalmente la teoría de enlace de Lewis y Langmuir, determinaron y determinan el objeto de estudio y también la forma en que se lo estudia. Sería también lo que Pauling y Coulson señalaban como el acercamiento *desde la Química y para la Química*.

Recientemente Harris (2008) ha aportado argumentos desde la historia de la ciencia, en contra del reduccionismo, pero los mismos han sido en el sentido de la interdisciplinariedad. Es decir, no pensar al enlace químico como objeto de estudio de los físicos, sino como objeto de estudio de los físicos y los químicos, o lo que es lo mismo una síntesis teórica. Síntesis comenzada por Pauling, quien se basó tanto en los aportes del químico Lewis como en los de los físicos Walter Heitler (1904-1981) y Fritz London (1900-1954), es decir en la TEV, retomando bases físicas del enlace pero sin negar su origen químico.

iv. El benceno desde la teoría estructural a la mecánica cuántica: Una historia de redescrpciones y resignificaciones.

La TEV y principalmente la TOM produjeron la última (por ahora) redescrpción y resignificación de las fórmulas. Resumiendo el recorrido histórico realizado, las tres épocas implicaron cambios en las fórmulas utilizadas y en lo que se entendía tanto por la estructura del benceno como por aromaticidad:

- 1) Las fórmulas comenzaron siendo una inferencia realizada por los químicos a partir de los resultados experimentales. A partir de estos resultados es que surge la teoría estructural propuesta por Kekulé y Couper en 1858 y en el marco de esta teoría de acuerdo con la constitución del benceno y los isómeros derivados del mismo se presentaron diferentes hipótesis de estructura con las consiguientes formas para representarlas. Además, la palabra *aromaticidad* fue relacionándose con las propiedades químicas características del benceno y los derivados de este compuesto.
- 2) Posteriormente se siguieron utilizando las mismas fórmulas pero asignándoles a las uniones entre los átomos una causa electrónica. En este sentido, las líneas que unen los elementos, surgidas de la imaginación de Crum Brown, tomando la teoría Lewis-Langmuir, pasan a simbolizar pares de electrones, concepción que perdura hasta nuestros días. Sin embargo, el benceno continuaba siendo un problema, ya que todavía era difícil explicar su reactividad diferente a la de los alquenos, a pesar de las hipótesis *ad hoc* sobre el *sexteto aromático* (un conjunto de electrones de características especiales que explicaban las propiedades distintivas del compuesto y su aromaticidad).
- 3) Finalmente, ese *sexteto aromático* fue redescrito pasando a significar o a considerarse equivalente a los seis electrones π del benceno consistente en una capa cerrada análoga a la de los gases nobles causantes de su estabilidad. Ahora las líneas en las fórmulas dejan de representar pares de electrones, para ser interpretadas como *orbitales*. Recién con el advenimiento de estas teorías pudo entenderse la reactividad diferencial del benceno y sus derivados a pesar de ser un compuesto altamente insaturado, debido a que la *energía de deslocalización* le confiere su estabilidad característica.

c. Los orígenes de la investigación sobre los mecanismos de reacción.

El estudio de los mecanismos de reacción implica concebir el proceso por el cual ocurre una reacción química, comprendiendo las causas de dicha transformación. El entendimiento de estas causas desveló a los científicos desde la antigüedad. Por ejemplo, los filósofos griegos como Hipócrates y Empédocles sostenían un modelo antropomórfico de la materia y entendían que las transformaciones químicas estaban controladas por la *afinidad*, una fuerza relacionada con el amor y el odio entre las sustancias; es decir, las sustancias se combinaban debido al afecto mutuo (Justi y Gilbert, 1999). Esta idea de afinidad fue modificándose, ya Aristóteles y posteriormente los alquimistas ligaban la afinidad más con la idea de similitud. Luego, en el siglo XVIII, con la aceptación de la constitución de la materia por pequeñas partículas indivisibles con el poder de atraerse o repelerse, el término afinidad se empezó a utilizar como sinónimo de atracción. A partir de la teoría estructural, la afinidad comienza a relacionarse con la valencia (Justi, 1998), entendiéndola como una fuerza similar a la gravitatoria o según lo apuntado por Kekulé, como colisiones existentes entre los átomos. A pesar de ello, hacia principios del siglo XX, el problema central de la química continuaba siendo entender la causa por la cual las sustancias químicas reaccionaban, es decir, la *afinidad* (Nye, 1993).

La comprensión se logró principalmente a partir del cambio en la forma de encarar el problema y por la aplicación de las teorías electrónicas de enlace. Hacia mediados del siglo XIX se comenzó a estudiar el tema desde la cinética química y la fisicoquímica orgánica. Empezó a investigarse la variación, de las velocidades de reacción con respecto a la concentración de las sustancias reaccionantes en forma cuantitativa, relacionándose por primera vez este tipo de estudios con el mecanismo de reacción en la década de 1860. En esta línea, el químico Augustus Harcourt (1834-1919) en colaboración con el matemático William Esson (1838-1916) plantearon un modelo mecanístico en el que se asumía que la velocidad de reacción estaba determinada por la forma en la cual ocurre la reacción. Por lo tanto, entender el mecanismo implicaba entender el cambio químico a partir de las interacciones entre las moléculas y los pasos incluidos en el proceso (Justi y Gilbert, 1999).

Varios químicos orgánicos adoptaron esta forma de estudiar las reacciones. Arthur Lapworth (1872–1941) fue el que tuvo mayor influencia sobre los químicos ingleses que luego serían protagonistas del desarrollo de la fisicoquímica orgánica y la dilucidación de la forma en que reaccionan las sustancias orgánicas en las primeras décadas del siglo XX. En 1898, intentó demostrar que la mayoría de las reacciones y cambios en Química Orgánica se debían a una o como máximo a dos leyes simples. De este modo ponía en marcha la comprensión de los mecanismos de reacción mediante el conocimiento de los cambios estructurales (Brock, 1998, Figura II-23).

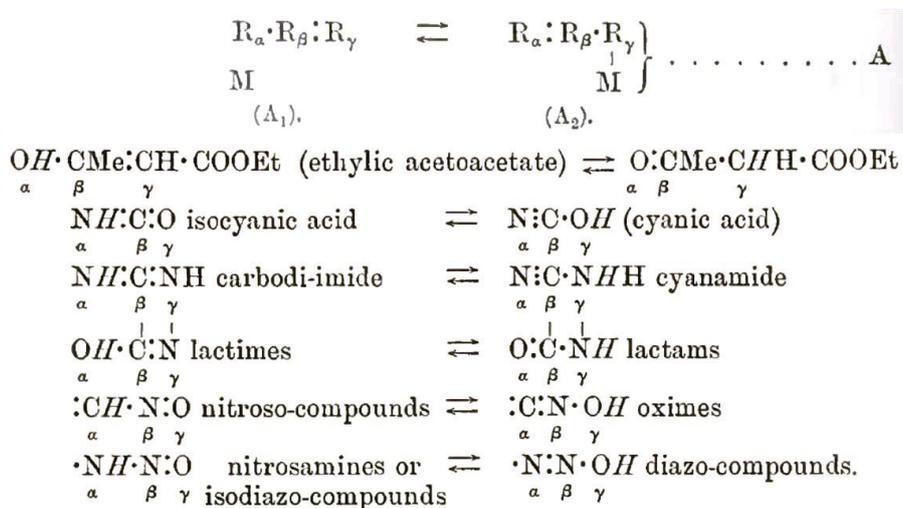


Figura II-23. Equilibrio tautomérico explicado por Lapworth (1898, pp. 446-447, los puntos entre los elementos representan enlaces).

Ayudándose en su pensamiento mediante el uso de representaciones y aplicando una visión dinámica de las moléculas, sostenía que:

“No es difícil dar una explicación ‘mecánica’ de las formas A (Figura II-23) (...) si se tienen en consideración los siguientes diagramas en donde los átomos de carbono en forma de tetraedros son mostrados, por conveniencia, en una proyección triangular.”
 (Las comillas están en el original, Lapworth, 1898, p. 447, Figura II-24).

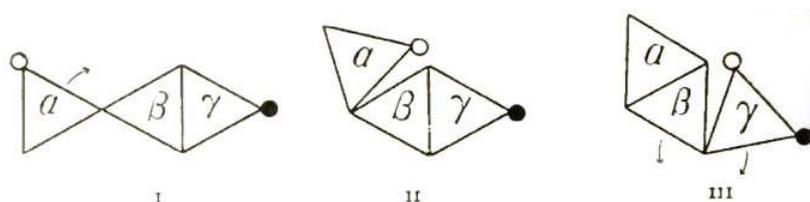
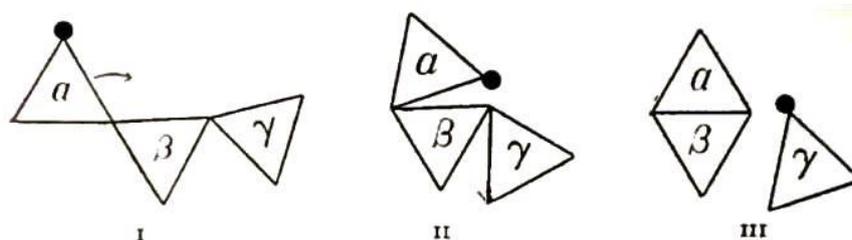
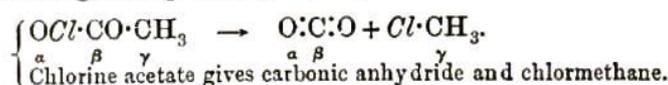


Figura II-24. Representación del equilibrio tautomérico. Las uniones simples se representan en la unión de los vértices y las dobles en la unión de un lado del triángulo (Lapworth, 1898, p. 448).

De la misma manera, extendió su explicación por ejemplo a decarboxilaciones y la descomposición de sales de diazonio (Figura II-25).



The following examples may be quoted.



(Schutzenberger. *Leçons professées en 1868 and 1869 devant la Société Chimique de Paris*).

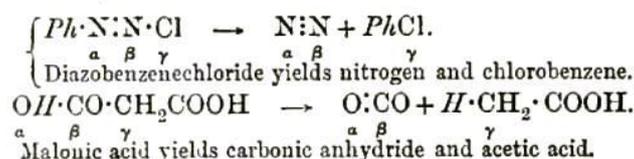


Figura II-25. Explicación “mecánica” de las reacciones de escisión (Lapworth, 1898, p. 452).

También, Lapworth fue un pionero al introducir estudios de la velocidad de reacción para investigar sobre los mecanismos. Sus principales aportes en este sentido, estuvieron en el campo de los compuestos carbonílicos. Su trabajo más destacado lo constituyó el estudio sobre la bromación de la acetona (Shorter, 1998). Un ejemplo puede observarse en la siguiente cita:

“(…) la independencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de bromo muestra claramente, primero, que la reacción procede en por lo menos dos pasos, dentro de los cuales, en uno o más el bromo no está involucrado, y, segundo, que el paso o pasos en los que el bromo actúa, la velocidad de reacción es tan grande que el tiempo que lleva no es medible.

La aproximada proporcionalidad de la velocidad con la concentración de la acetona indica que en la reacción representa esta etapa, de la cual se está midiendo la velocidad, solamente una molécula de acetona toma parte, mientras que de las observaciones sobre la influencia de los ácidos en diferentes concentraciones se explican mejor suponiendo que en la reacción solamente se involucra un ion hidrógeno.” (Lapworth, 1930, p. 31).

Las palabras de Lapworth evidencian claramente su forma de pensar a partir de las experiencias realizadas y sus hipótesis sobre un posible mecanismo de reacción. Es

notable, la interpretación que realizaba sobre el papel del bromo, ya que es uno de los primeros trabajos en los que un científico describe un orden cero de reacción respecto a un reactivo (Shorter, 1998). Su trabajo más influyente y quizás su logro más destacado fue su *teoría de polaridades alternantes* (Saltzman, 1972). En ella proponía un criterio de clasificación para los reactivos en Química Orgánica de acuerdo con la carga como *anionoides* o *cationoides*:

“El escritor originalmente tuvo el hábito de etiquetar los átomos en las moléculas reactivas con signos + y – como resultado de la aplicación de la teoría iónica a las reacciones de compuestos carbonados (...) Se debe enfatizar, sin embargo, que en la asignación de los signos – y + a los átomos de oxígeno y carbono no se invoca ninguna hipótesis y no es necesario o deseable asumir que las cargas eléctricas se desarrollan en estos dos átomos (salvo quizás un cambio instantáneo).” (Lapworth, 1920, pp. 2-3).

Luego, explicaba la forma en que decidía el signo que se asignaba a cada átomo:

“(...) ciertos átomos, y especialmente el oxígeno divalente y el nitrógeno (negativo) trivalente, tienden a producir una alteración de las polaridades en las moléculas en que se encuentran. Estos dos átomos son como regla mucho más efectivos que los halógenos y, compitiendo, la influencia del oxígeno usualmente resulta mayor que la del nitrógeno. Una influencia perceptible de clase opuesta parece ser ejercida por el hidrógeno. (...) La extensión de la influencia de los directores, o ‘átomos clave’, a lo largo de la cadena requiere la presencia de dobles enlaces, y usualmente en posiciones conjugadas; consecuentemente el principio puede ampliarse a la serie aromática donde la conjugación es la regla.” (Las comillas están en el original. Lapworth, 1920, p. 5).

De esta forma era capaz de explicar tanto la formación de cianohidrinas, como también, entre otras reacciones, la síntesis de hidratos, y la adición de cianuro de hidrógeno sobre compuestos carbonílicos α , β insaturados (Figura II-26).

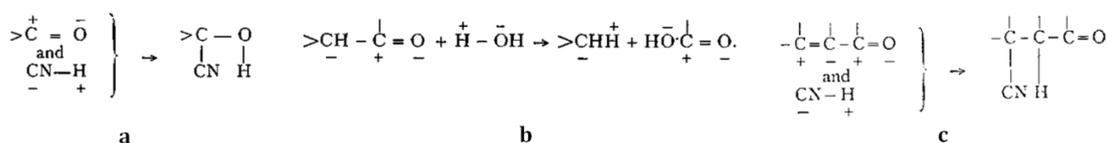


Figura II-26. a. Formación de cianohidrinas (Lapworth, 1920, p.2), b. Hidratación de compuestos carbonílicos (p.3), c. Adición de HCN sobre compuestos carbonílicos α , β insaturados (p. 4).

Lapworth sostenía explícitamente que sus puntos de vista habían sido influenciados por Johannes Thiele (1865-1918) y su teoría de valencias parciales, por Bernard Flürscheim (1874-1955, alumno de Thiele), quien postulaba que los sustituyentes

podían tener afinidades fuertes o débiles con respecto al carbono y cuyo efecto se transmitía a lo largo de la cadena carbonada de manera alternante, y por su amigo Robinson, con quien discutía asiduamente sobre mecanismos de reacción ya sea en forma personal o a través de correspondencias (Nye, 1993).

Por su parte Robinson, adhería más fervientemente a la teoría de Thiele y también adoptó rápidamente la teoría de Lewis-Langmuir para describir los mecanismos de Química Orgánica (Saltzman, 1980). De hecho, tan tempranamente como en 1920 hace mención a los electrones:

“Se asume que la ‘activación’ de una o más moléculas que toman parte de la reacción, es condición necesaria precedente al cambio químico, esta es seguida por la cohesión y rearreglo de las valencias, lo que es muy probablemente un sinónimo de los cambios en las posiciones de los electrones.” (Las comillas están en el original, Robinson, 1920, p. 1).

En el párrafo citado, también se puede evidenciar que Robinson seguía el modelo que fuera introducido por Svante Arrhenius (1859-1927) en 1889 que ofrecía una explicación a nivel molecular utilizando un lenguaje propio de la Físicoquímica. Haciendo referencia a los tratamientos termodinámicos de la cinética química en los que se sostenía con energía suficiente (mayor que la energía de activación) serían las “activas” para reaccionar (Laidler y King, 1983).

Además mostraba gráficamente como a partir de la conjugación y la polarización y la presencia de valencias latentes en átomos de nitrógeno y oxígeno por ejemplo se podían explicar algunas reacciones (Figura II-27).

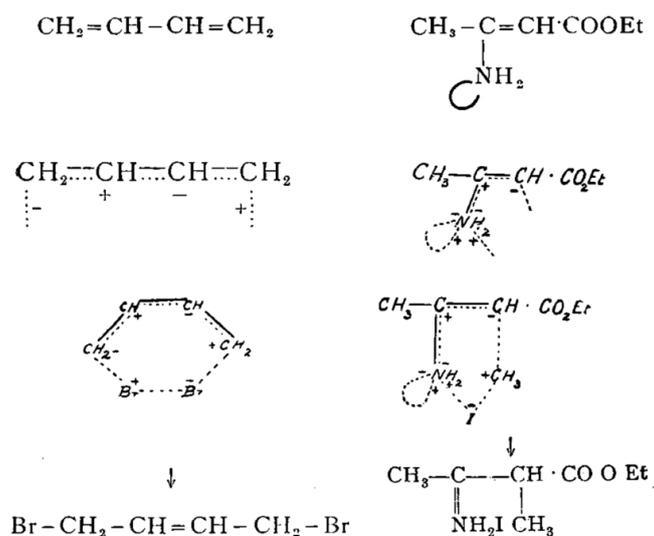


Figura II-27. Algunos ejemplos de compuestos conjugados, de su polarización y de la forma en que reaccionan (Robinson, 1920, pp. 3-4).

La adopción total de la teoría electrónica de Lewis y Langumir, se concreta más tarde, en el trabajo escrito junto con William Kemark (1898-1970): *An explanation of the property of induced polarity of atoms and an interpretation of the theory of partial valencies on an electronic basis* (Una explicación de la propiedad de la polaridad inducida de los átomos y una interpretación de la teoría de las valencias parciales en términos electrónicos).

Tanto las ideas presentadas por Robinson como por Lapworth en 1920 fueron las bases de este trabajo. Retomaban los conceptos de átomo “clave”, la teoría de polaridades alternadas y la de conjugación. También este artículo es el primero en presentar a las flechas curvas como modo de indicar movimiento electrónico (Figura II-28).

(a) *Conjugation of Ethylene Linkings.*—The representation of the active phase and conjugation of butadiene on the partial valency theory is



and on the Thomson and Lewis-Langmuir theory as now interpreted



Similarly, the conjugation of three double bonds, supposing such to occur, would be represented thus :—

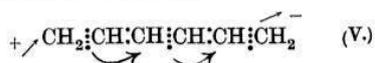


Figura II-28. Conjugación reinterpretada a partir de los aportes de Thomson, Lewis y Langmuir (Kemark y Robinson, 1922, p. 433).

Este artículo provocó una gran controversia e implicó numerosas cartas al editor. Un ejemplo del debate surgido se encuentra en una reunión de la *Faraday Society* celebrada en 1923 (Davenport, 1996), en la que participaron: Thomson (quien la dirigió), Lewis (el orador), Lowry (quien la convocó), Lapworth, Robinson, Flürscheim, y Jocelyn Thorpe (1872-1939, quien dirigió a Ingold en sus estudios de doctorado). El debate no sólo abarcó a la aplicación de la teoría electrónica de enlace, sino que los participantes incluyeron en sus argumentaciones (aunque quizás en forma irónica) aspectos ligados a la epistemología de la Química Orgánica:

“La Química Orgánica es, sin embargo, la más exacta de las ciencias, porque los químicos orgánicos pueden construir modelos de sus compuestos, y hacer preguntas en base a ellos y obtener respuestas... En el caso de la teoría de la polaridad, el punto principal es que los que la apoyan todavía no se han puesto de acuerdo entre ellos, y hasta que lo estén, no tiene sentido plantear ninguna evidencia en su contra. La teoría de la polaridad explica todo y no predice nada.” (Thorpe, citado por Davenport, 1996, p. 9).

“La dificultad era que la predicción y la verificación generalmente fueron publicadas en el mismo artículo y el lector no podía darse cuenta que venía primero, y para mostrar su buena voluntad con respecto a la teoría, la misma predecía algunos resultados sobre los cuales ahora está realizando Mr. Oxford algunos experimentos en Manchester...” (Robinson, citado en Davenport, 1996, p. 9).

En la misma reunión Flürshcheim se opuso abiertamente a cualquier intento de extensión de teorías electrónicas y nunca aceptó su aplicación, principalmente porque no aceptaba la noción de enlace covalente. A este debate se le sumó Ingold, quien al igual que Thorpe, criticaba la extensión de la teoría electrónica por no implicar ningún avance para la Química Orgánica. Hasta finalizar la década Robinson, Lapworth, Ingold y Flürshcheim continuaron con esta discusión a través de cartas y artículos publicados en las páginas de la revista *Chemistry & Industry*, y en las reuniones de la *Chemical Society* reclamando muchas veces haber sido mal entendidos (Brock, 1998, Shorter, 1987).

Hasta 1926, Ingold intentó corroborar las hipótesis de Flürshcheim y al mismo tiempo refutar las ideas de Lapworth y Robinson. En todos los casos Lapworth pero principalmente Robinson lo corrigieron. Más aún, Robinson y su grupo (Allen, Oxford y Smith) llegaron a repetir uno de los trabajos de Ingold obteniendo resultados

experimentales diferentes y contrapuestos (Saltzman, 1980, Shorter, 1987) y a partir de estos resultados, publicaron en 1926 un artículo en el que proponían una clasificación general de fenómenos de transferencia electrónica y de inducción electrostática. Además, clasificaban a los reactivos en nueve categorías, dos de ellas descritas como *anionoides* y el resto como *cationoides*. Términos que, como se indicó anteriormente, habían sido acuñados por Lapworth para expresar el carácter polar aunque no iónico de los reactivos. Esta publicación fue la causante de lo que el grupo de científicos de Manchester (Lapworth, Robinson y sus colaboradores) llamó “*la conversión de Ingold*” (Nye, 1993), ya que después de 1926 adoptó las teorías electrónicas. Según el propio Ingold, lo hizo de manera independiente siguiendo y traduciendo las ideas y las representaciones utilizadas por Flürshheim en fórmulas electrónicas. Sin embargo, realizaban una clasificación de los reactivos similar a la propuesta por Robinson y su grupo, salvo que en lugar de llamarlos *cationoides* y *anionoides*, los nombraba *electrofilicos* y *nucleofilicos* respectivamente por considerar que estos términos resultaban más claros y precisos. También, llamó efecto tautomérico a los fenómenos de transferencia electrónica de compuestos con dobles enlaces conjugados y efecto inductivo a la inducción electrostática. Además, adoptó las flechas curvas presentadas por Robinson en años anteriores.

Brock (1998) ha sugerido que el cambio se debió a que Ingold entendió más lentamente lo que implicaban los aportes de la teoría electrónica en el estudio de los mecanismos. En tanto Shorter (1987) ha señalado que posiblemente después de haber sufrido varios reveses al defender la teoría de Flürshheim, Ingold comprendió que el programa de investigación de Lapworth y Robinson era más potente y empezó a adherir a él. Aunque en su trabajo citó a Robinson, según éste último químico, el reconocimiento público a sus aportes y a los de Lapworth no fue suficiente. También Thorpe (con quien Ingold había estudiado) coincidía con este reclamo, así es que en una carta enviada como respuesta a una demanda realizada por Robinson sobre este tema, manifestó:

“Cuando leí la parte electrónica consideré que se basaba en su aporte y, que, en efecto, ofrecía apoyo experimental. Me parece que su aporte era tan conocido que ninguno

podría dejar de ver que fue una fuente de inspiración." (Thorpe, citado en Nye, 1993, p. 192).

A pesar de los esfuerzos realizados por Robinson en la década de 1930 por lograr reconocimiento y hacer conocer su teoría, Ingold se transformó en el portavoz del programa de investigación sobre los mecanismos de reacción entendiéndolos a partir de las teorías electrónicas. En los años de la controversia y también después, sus contribuciones incluyeron aportes de la Fisicoquímica que servían para comprender profundamente a la Química Orgánica, por ejemplo medidas de momentos dipolares, espectroscopía infrarroja, y desde que compartió su trabajo con Edward Hughes (1906–1963) la cinética química en sus modelos más actuales como los planteados desde la mecánica estadística y la teoría de estado de transición (Davenport, 1996, Laidler y King, 1983).

Algunas de las causas por las cuales los aportes de Ingold tuvieron tanta difusión fueron: su trabajo publicado en 1934 en *Chemical Reviews* de la *American Chemical Society*, la difusión que realizó en los Estados Unidos de sus ideas donde el estudio de la fisicoquímica orgánica se extendió rápidamente (Barton, 1996) y también, su manera didáctica de clasificar los reactivos en forma dicotómica (Bunnet, 1996). En cambio, los trabajos de Robinson no se popularizaron porque solamente podían ser citados al realizar un recorrido histórico del tema (Shorter, 1987) y además, porque abandonó la investigación sobre el tema volcándose de lleno al estudio de los productos naturales (Ridd, 2008).

En el artículo de 1934, Ingold plasmó las ideas que había comenzado a delinear en 1926. En dicha publicación realizó una clasificación de los efectos polares de los sustratos (Figura II-29) y de los reactivos. En el caso de los sustratos consideraba para clasificarlos los efectos electrónicos: polarización (medida por su momento dipolar: μ) y polarizabilidad (medido por el coeficiente de polaridad: α). Dentro de la polarización clasificaba a los mecanismos electrónicos:

ELECTRONIC MECHANISM	ELECTRICAL CLASSIFICATION	
	Polarization	Polarizability
General inductive (\rightarrow) (<i>I</i>) Tautomeric () (<i>T</i>)	Inductive Mesomeric (<i>M</i>)	Inductomeric Electromeric (<i>E</i>)

Figura II-29. Clasificación de efectos polares en los sustratos (Ingold, 1934, p. 233).

- Efecto inductivo: debido a la diferencia en la atracción electrónica de átomos unidos, la cual puede propagarse a lo largo de la molécula por un mecanismo análogo a la inducción electrostática.
- Efecto mesomérico: consistente en un equilibrio tautomérico rápido en el cual existe un desplazamiento de dupletes electrónicos de manera de alcanzar un estado estable en el cual los electrones son compartidos parcialmente por los átomos y que puede ser evidenciado a través de los momentos dipolares, espectroscopía infrarroja y/o termodinámicamente.

Mientras que la polarizabilidad podía deberse al:

- Efecto inductométrico: exhibido en combinaciones saturadas a lo largo de las líneas de unión. Se asume provisionalmente que este efecto es el mismo en ambas direcciones del enlace, lo que seguramente implicaría desplazamientos electrónicos pequeños, los cuales pueden ser de mayor magnitud durante las reacciones. Los datos disponibles al momento no eran de mucha ayuda para chequear estas hipótesis.
- Efecto electrométrico: presente en sistemas insaturados, puede tener propiedades direccionales importantes ante la presencia de un sustituyente.

Los reactivos, por su parte, fueron clasificados como *nucleófilos*, los que tienden a donar o compartir sus electrones con un núcleo atómico externo y *electrófilos*, los que adquieren o comparten electrones previamente pertenecientes a una molécula o ion externo.

Ingold era consciente de la necesidad de principios teóricos adicionales para dar cuenta de casos como los de las reacciones radicalarias y de la simplificación que

implicaba el modelo al no tener en cuenta las ideas provenientes de la mecánica cuántica. Sin embargo, consideraba que los mecanismos que implicaban reacciones polares representaban los conceptos centrales de la teoría electrónica de las reacciones orgánicas. En este tipo de reacciones los productos termodinámicamente estables eran los favorecidos, y la estabilidad podía entenderse a partir de los cambios en la estructura de las moléculas y analizándolos en función de las características electrónicas de cada grupo:

“Un aspecto de esta concepción puede ser ilustrada considerando dos moléculas A-B y A-B', en donde el grupo B' tiende a repeler electrones más que el grupo B hacia el residuo molecular común A. Supongamos que el grupo A sufre un cambio constitucional, y el grupo A₁ alterado posee una afinidad un poco mayor por los electrones que el grupo original. Evidentemente, la estructura A-B' tiene más para ganar (o menos para perder) en cuanto a la estabilidad al convertirse en A₁-B' que lo que tiene la estructura A-B al transformarse en A₁-B. Si A-B y A-B' están relacionados como reactivo y producto respectivamente de una reacción reversible, el equilibrio entre ellos depende de la relación entre las energías libres, y una afirmación semejante aplicará al equilibrio entre el reactivo A₁-B y su producto A₁B'. Claramente el efecto electropolar del cambio constitucional de la alteración de A a A₁ se transferirá a la estabilidad termodinámica desde el reactivo al producto, y por lo tanto se desplazará el equilibrio en la dirección que favorecerá al producto. Un principio idéntico aplicará si, por ejemplo, B o B' son atractores de electrones, y las descripciones levemente diferentes relacionadas a estos y otros posibles casos no necesitan ser detallados.” (Ingold, 1934, pp. 228-229).

A partir de aquí la Química Orgánica se transformó dejando de ser un catálogo de reacciones para encontrar patrones sistemáticos que explican las causas de la reactividad (Goodwin, 2007). O como indicara el mismo Ingold:

“El nuevo trabajo realizado hace ineludiblemente claro que el viejo orden de la química orgánica estaba cambiando, el arte estaba disminuyendo mientras que la ciencia estaba aumentando: ya no era más sólo mezclar cosas; la sofisticación de la físico-química fue la base desde la cual todos los químicos, incluyendo a los orgánicos, deberían comenzar”. (Ingold, citado por Frunton, 2002, p. 222).

En esta línea, el trabajo de Ingold y su grupo fue extremadamente prolífico. Por ejemplo en los tiempos de la controversia (entre 1923 y 1931) publicaron un promedio de trece trabajos por año (Shorter, 1987) y específicamente sesenta y un artículos sobre sustitución nucleofílica. Culminada la Segunda Guerra Mundial, en 1947 once

trabajos y en 1948, treinta y uno (Ridd, 2008). A pesar de las difíciles condiciones de trabajo debido a los instrumentos disponibles, se adelantaron a su época innovando en las metodologías utilizadas para dilucidar los mecanismos de reacción, por ejemplo introduciendo las marcaciones isotópicas (Bunton, 1995).

Teniendo en cuenta la importancia de todo el trabajo realizado por Ingold, cabe preguntarse tal como lo hizo Barton (1996): ¿Cómo no ganó el premio Nobel? Según este autor, Robinson (quien sí lo ganó por sus aportes en la química de productos naturales) se oponía firmemente a este reconocimiento, debido a viejos rencores, e influyó en su amigo de Estocolmo, Holger Erdtman para que Ingold no lo obtuviera.

De esta manera, esta etapa de la Historia de la Química:

(...) “puede servir para recordarnos que la Química no solamente ocurre, sino que es construida por gente real, que en diferente grado no sólo muestra admirables virtudes sino que también a veces muestra fallas muy humanas.” (Shorter, 1987, p. 65).

Gran parte de la controversia que dio origen al programa de investigación estuvo motivada por generar una teoría capaz de predecir los productos de la sustitución de compuestos aromáticos previamente sustituidos. También muchos de los trabajos que Ingold realizara durante la Segunda Guerra Mundial estuvieron abocados a la dilucidación de la sustitución electrofílica aromática. En el siguiente apartado se presentará la forma en que fue evolucionando el estudio de este mecanismo de reacción en particular.

4. El estudio de la sustitución electrofílica aromática.

Las preguntas sobre la manera en que procede una reacción de sustitución sobre compuestos aromáticos surgieron con el estudio de la estructura del benceno, es decir en el seno de la teoría estructural y puede afirmarse que aunque se han logrado importantes consensos, el interés sigue aún vigente.

Los primeros intentos por explicar la reacción fueron meramente hipotéticos y el estudio del mecanismo de reacción propiamente dicho comenzó, como en el caso de otras reacciones, con el surgimiento de la fisicoquímica orgánica. Es decir cuando comenzaron los intentos de refutar o corroborar algunas hipótesis mediante la

experimentación que incluía los aportes de la cinética química y métodos como la medida de momentos dipolares.

También la mecánica cuántica fue un área que se interesó tempranamente por el estudio de la sustitución electrofílica aromática. Desde el campo de la Química se realizaron conceptualizaciones y se obtuvieron datos experimentales para corroborar la validez de los cálculos teóricos. Esto permite argumentar a favor de la autonomía a nivel ontológico de la Química con respecto a la Física, tal como se señalara para los estudios sobre la estructura del benceno.

En una primera etapa, los estudios pertenecientes a la cinética química y a la mecánica cuántica se presentaban en forma separada. Con el correr de los años, fueron incluyéndose las aportaciones de ambas áreas de investigación en un mismo artículo. Actualmente, las investigaciones realizadas sobre el tema pertenecen principalmente al área de la Química Teórica.

En lo que sigue se describirá la forma en que se fue construyendo el conocimiento sobre la sustitución electrofílica aromática desde las primeras hipótesis surgidas de estudios cinéticos hasta los aportes actuales de la Química Teórica.

i. Las primeras hipótesis y los primeros estudios cinéticos sobre la sustitución electrofílica aromática.

Dentro de la teoría estructural las ideas sostenidas sobre la sustitución eran conjeturales y las mismas tenían más que ver con principios filosóficos que con la experimentación en sí. Henry Armstrong (1848-1937) señalaba que entre los químicos que investigaban las reacciones de sustitución, citando entre ellos a Williamson y Kekulé, parecería estar:

“(...) claramente definida la idea que de un modo u otro, la disociación precede a la sustitución; la simplificación es el antecedente de la complicación.” (Armstrong, 1887, p. 260).

Y aplicando este principio general a la sustitución aromática, sostenía que:

“Tomando el caso más simple que posiblemente pueda darse con un derivado del benceno – la conversión del benceno en bromobenceno: de acuerdo con la visión que se

adopta en esta comunicación, la etapa inicial sería la adición de una molécula de bromo a uno de los seis átomos de carbono; el átomo de hidrógeno unido este átomo de carbono se encontraría así en la presencia cercana de un elemento por el cual tiene una fuerte afinidad, y una perturbación muy pequeña llevaría a su separación con uno de los átomos de bromo, mientras que el otro átomo de bromo tomaría de esta manera el lugar del átomo de hidrógeno removido.” (Armstrong, 1887, p. 261).

Tan tempranamente como los finales de la década de 1860, ya se conocía el hecho de que los derivados monosustituídos del benceno formarían preferencialmente uno u otro isómero y este químico resume lo conocido hasta ese momento:

“(…)R’ (el sustituyente unido al anillo bencénico) en todos los compuestos que obedecen la ley para-orto-, es tanto un radical mónada (monovalente) simple o un radical compuesto en el cual el elemento que agrupa al radical se combina con uno o más radicales mónadas; mientras que en un compuesto que sigue la ley meta-, el agrupamiento de elementos en el radical se asocia con uno o más átomos poliadas (polivalentes) –con N en CN, con O en NO₂, COH, CO·CH₃ y CO·OH. La doble influencia ejercida por CHCl₂ y CCl₃ es remarcable.” (Armstrong, 1887, pp. 259-260).

Armstrong también hipotetizaba, como ya habían hecho otros, sobre las causas de este hecho. No obstante, concluía que no era algo que pudiera responderse en ese momento, siendo principalmente dificultoso hallar una explicación para los casos en los que el producto mayoritario era el isómero *meta*-.

Coincidiendo con Armstrong, Arnold Holleman (1859-1953), en la introducción de su revisión de literatura de 1924, indicaba que las reglas y las hipótesis esgrimidas hasta ese momento no eran del todo adecuadas y además entraban en contradicción entre sí. Por lo tanto, dejaba de lado lo que él consideraba conjeturas teóricas que no daban cuenta de la totalidad de los hechos observados, y se enfocaba consecuentemente en trabajos en los que se estudiaba principalmente las velocidades de reacción.

Junto con su grupo Holleman pudo observar que si el sustituyente ya presente ejercía una influencia aceleradora de la nueva sustitución, los derivados que se formaban eran principalmente los derivados *orto*- y *para*- disustituídos, mientras que si existía un efecto retardador de la velocidad, se obtenían derivados *meta*-. De esta manera, postuló dos series en las que diferenciaba la influencia de los sustituyentes pre-existentes de acuerdo con su efecto sobre la velocidad (Figura II-30).

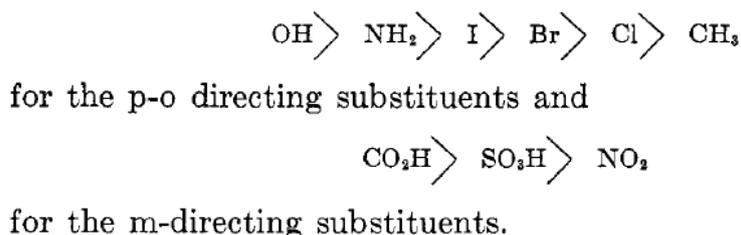


Figura II-30. Influencia del sustituyente sobre la velocidad en función de la orientación.
(Holleman, 1924, p. 202).

Asimismo indicaba que la causa de la diferencia en la cantidad de isómeros disustituídos obtenidos podía atribuirse justamente a esta diferencia en la velocidad de reacción tal como sucedía en el caso de los dienos conjugados:

*“Nuevamente, dependerá de las velocidades de reacción sobre los átomos 1,4 por un lado o sobre los 1,2, por el otro, el producto principal de la reacción que se forme; y lo mismo puede decirse sobre la relación entre los compuestos orto- y para- que se formarán. Cuando el isómero meta- es el producto principal **debemos admitir**, a diferencia de la formación de productos orto- para-, que el efecto retardador de X (el sustituyente que ya estaba presente en el compuesto) no es tan grande como para impedir su formación.”* (La negrita es mía, Holleman, 1924, p. 193).

De este modo Holleman, al enunciar *debemos admitir* está concediendo que no encontraba una explicación satisfactoria a la obtención de isómeros disustituídos en *meta-*. Además, en el artículo, si bien se presentaba el caso excepcional de los halógenos, tampoco se enunciaron argumentos concluyentes. También para este caso, propuso un mecanismo de reacción descrito como una adición seguida de una eliminación, pero a diferencia de lo postulado por Armstrong y de lo que actualmente se entiende por esta primera etapa, se formaba un producto análogo a la adición sobre alquenos (Figura II-31).

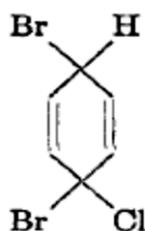


Figura II-31. Producto hipotético de la primera etapa adición de bromo al clorobenceno
(Holleman, 1924, p. 193).

Aunque Holleman no haya profundizado en explicaciones teóricas, hacia fines de la década de 1910 y principios de 1920, varios habían sido los intentos para dar cuenta de la reactividad del benceno y principalmente para predecir los productos que se obtendrían a partir de bencenos previamente sustituidos. La mayoría de ellos seguían siendo hipotéticos ya que no se contaban con evidencias experimentales que los justificasen ni tampoco que los refutasen abiertamente. Entre ellos se encuentran las propuestas por los químicos ingleses (Lapworth, Robinson, Flürscheim e Ingold) que resultaron las más influyentes por ser luego redesignadas a partir de las teorías de enlace de Lewis y Langmuir y por lo tanto serán las tratadas a continuación.⁷

ii. El aporte de los químicos ingleses: La redesignación en función de las teorías electrónicas de enlace.

Desde las teorías preelectrónicas de Lapworth y de Flürscheim se realizaron intentos para predecir los productos de una reacción de sustitución sobre un derivado monosustituido del benceno. Por ejemplo, en 1920, Lapworth, aplicaba su teoría de polaridades alternantes (las cuales se extendían a partir de un “átomo clave” debido a la presencia de dobles enlaces conjugados) a los compuestos aromáticos (Figura II-32).

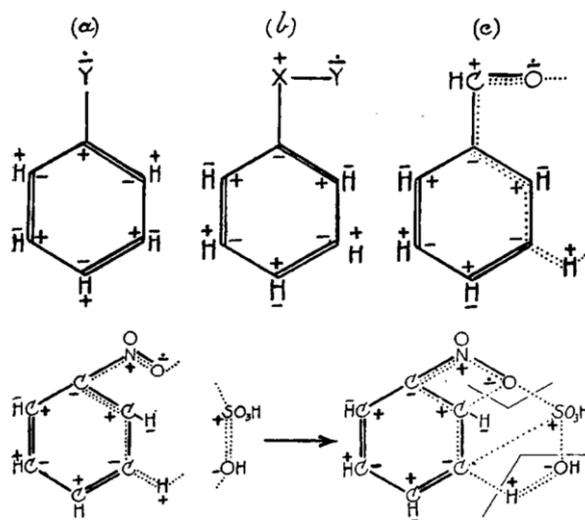


Figura II-32. Aplicación de la teoría de las polaridades alternantes a los compuestos aromáticos (Lapworth, 1920, pp. 14-15).

⁷ Otras hipótesis que se sostenían en la época, tanto preelectrónicas como de las primeras teorías electrónicas, pueden leerse en: Francis, A. W. (1926). Directive Influence in the Benzene Ring. *Chemical Reviews*, 3 (3), 257–289.

En la etapa previa a su adopción de la teoría electrónica de enlace, Ingold publicó en 1925 un trabajo en el que intentaba corroborar las hipótesis de Flürscheim y refutar la de Lapworth (adjudicada también a Robinson) mediante la predicción de los productos principales de sustitución del nitrosobenceno (Figura II-33. a). Allí, Ingold indicaba que el grupo nitroso poseía una afinidad fuerte con el anillo bencénico y por lo tanto resultaba director *orto-*, *para-*, hecho corroborado por los datos experimentales:

“Los hechos, en la medida en que han sido determinados, resultan ser que el nitrosobenceno puede ser directamente clorado, bromado y nitrado, y que en cada caso, el grupo entra principalmente en la posición para-; no pudiendo detectarse isómeros meta-.” (Ingold, citado por Saltzman, 1980, p. 486).

Robinson, que para ese momento ya había adoptado y aplicado las teorías de Lewis y Langmuir a los compuestos aromáticos, publicó respuestas contra este trabajo donde indicaba que Ingold no había tenido en cuenta a los pares de electrones libres del nitrógeno y que mediante la teoría electrónica de la conjugación podía predecirse los isómeros *orto-* y *para-* (Figura II-33. b).

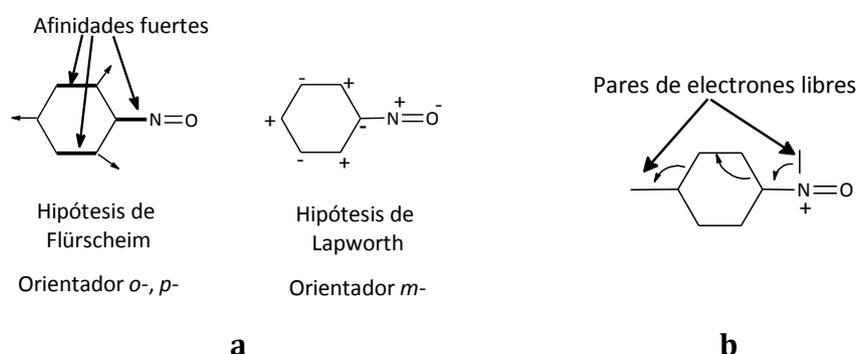


Figura II-33. a. Hipótesis testeadas por Ingold. b. Explicación de Robinson (Brock, 1998, Saltzman, 1980).

En 1927, Ingold junto a Florence Shaw, investigaron sobre las velocidades relativas de las sustituciones en las diferentes orientaciones posibles. Analizaron los cuatro casos posibles de combinación de los efectos inductivos y tautoméricos: dos en que se refuerzan y otros dos en que se contraponen. En el caso de los compuestos con efectos contrapuestos, por ejemplo el fenóxido, indicaban que:

“(...) mientras el efecto inductivo da lugar a una condición molecular esencialmente permanente pero no necesariamente constante, el efecto tautomérico (...) es

esencialmente de carácter temporario, asumiendo mucha mayor importancia en el momento del ataque del reactivo que en el período precedente.” (Ingold, 1927, citado en Saltzman, 1996, p. 28).

En el caso de los halobencenos entendían que la desactivación en las posiciones *orto-* y *para-* era mayor que en la posición *meta-*. En 1928, conjuntamente con Charles Vass, profundizando en el efecto de los halógenos sobre la sustitución propusieron la existencia de un *efecto directo* además del inductivo y el tautomérico, el cual se propagaba a través del espacio y no solamente a través de las uniones. En la nitración de los halobencenos, este efecto implicaba que en los casos del iodobenceno y el fluorobenceno el porcentaje de los isómeros *orto-* fueran menor que el de los isómero *para-* (Saltzman, 1996). El *efecto directo* no apareció en su famoso artículo de 1934 y tampoco se hacía un tratamiento especial de la sustitución sobre compuestos aromáticos, sino que se presentaban a los efectos inductivos y mesoméricos y se indicaba que a pesar de que se los tomara por separado en una molécula, la polarización era la resultante de ambos efectos.

En todos estos trabajos, los experimentos realizados consistían principalmente en medidas de momentos dipolares, para dar cuenta de efectos inductivos y mesoméricos. Para los efectos mesoméricos también utilizaban espectroscopia infrarroja y medidas de calores de formación y combustión y además estudiaban las velocidades de reacción. En palabras de Lloyd Ferguson (1918-2011), este período de investigación implicó principalmente la obtención de:

“(…) evidencia semicuantitativa de lo que ya se conocía cualitativamente, esto es que el grupo metilo activaba el anillo bencénico y es director orto- y para-, que los halógenos son también directores orto- y para- pero desactivan al núcleo de benceno, mientras que el grupo carboxilo es desactivante y orientador meta-.” (Ferguson, 1951, p.49).

Se puede afirmar entonces, que desde finales de la década de 1920 y principios de la siguiente existió un gran avance en el conocimiento de la sustitución electrofílica aromática por la consolidación de la aplicación de las teorías electrónicas de enlace al mecanismo de reacción y de la cinética química y la fisicoquímica orgánica como marco teórico para estudiar la forma en que reaccionan los compuestos aromáticos. La

década de 1930 también marca el comienzo del estudio de las reacciones de sustitución a partir de los aportes de la mecánica cuántica.

iii. Los primeros trabajos de la mecánica cuántica.

En 1931, Hückel publicó un artículo llamado *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten* (Contribuciones de la teoría cuántica al problema del benceno II. Teoría cuántica de las polaridades inducidas), donde citaba como antecedentes a los trabajos de Lapworth y Robinson, analizaba la distribución de la carga en el anillo aromático de benceno a partir de la presencia de un sustituyente. Encontró que existía un cambio en la distribución de carga de los seis electrones π , sin embargo sus cálculos resultaban en cargas opuestas para los átomos de carbono con respecto a las prescritas en los antecedentes citados. Por lo tanto, hubo una fuerte oposición de Robinson y Lapworth (Karachalios, 2010). A pesar de las críticas, Hückel siguió sosteniendo el método aplicado para calcular las cargas sobre los átomos de carbono en bencenos sustituidos (Figura II-34).

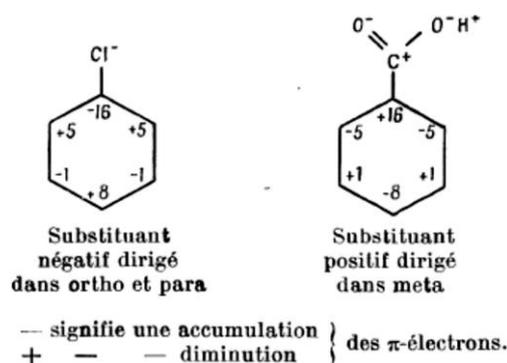


Figura II-34. Distribución de los electrones π en bencenos sustituidos (Hückel, 1935, p. 358).

Por su parte, en 1935 Wheland y Pauling, también utilizando la teoría de orbitales moleculares, y tomando como antecedentes los trabajos sobre la sustitución en compuestos aromáticos de Ingold y su grupo, analizaron el tema de la sustitución sobre bencenos sustituidos. A diferencia de lo que sostenían en los artículos sobre la estructura del benceno, indicaban que utilizaban esta aproximación por ser más simple y porque se adaptaba mejor a los cálculos cuantitativos. En el mismo artículo reconocían el intento realizado por Hückel pero señalaban que aunque los cálculos realizados por el científico eran correctos había incurrido en equivocaciones al

sobresimplificar el problema teniendo en cuenta solamente el efecto inductivo y despreciando el efecto resonante en la polarización de la molécula. Además sostenían que la interpretación hecha por Hückel de los resultados obtenidos había sido incorrecta. Ellos presentaron los cálculos realizados para varios derivados monosustituídos del benceno y también para algunos heterociclos y el naftaleno. Estos fueron coincidentes mayormente con los resultados experimentales salvo para el caso de los halobencenos y el naftaleno en donde solamente la coincidencia existía al considerar los efectos de polarización de la molécula.

Hückel criticó duramente el trabajo de Wheland y Pauling, diciendo que no tenían en cuenta los cambios en la distribución electrónica en los enlaces σ y que hasta el momento los aportes de Ingold solamente eran conjeturales, por lo tanto, hasta que no se determinara el mecanismo no podría afirmarse que su enfoque fuera erróneo (Karachalios, 2010). Con el correr del tiempo los resultados experimentales refutarían las argumentaciones de Hückel corroborando lo planteado por Wheland y Pauling.

iv. La consolidación del intermediario de reacción carbocatiónico.

La forma en que se llevaba a cabo la sustitución no fue mencionada hasta después de 1930. Charles Price (1913-2001) en su revisión bibliográfica de principios de la década de 1940 sólo comenta como antecedentes los mecanismos propuestos por Holleman de 1924, por Paul Pfeiffer (1875–1951) y Robert Wizinger (1896-1973) de 1928, el cual incluía un intermediario catiónico, aclarando que ninguno de ellos resultaba de la evidencia experimental, sino que habían sido postulados por analogía con la adición a alquenos.

En el trabajo de Price se aportaban resultados obtenidos en investigaciones sobre reacciones de halogenación y acilación y alquilación de Friedel y Crafts, que estarían de acuerdo con un intermediario iónico. Price describía principalmente la calidad de los reactivos capaces de sustituir al benceno, y debido al hecho de que resultaban ser probadamente deficientes en electrones concluía que el mecanismo debería incluir una primera etapa de adición de un reactivo catiónico y luego una segunda de pérdida de un protón. Además, utilizando el vocabulario acuñado por Lapworth y Robinson, sostenía que:

“Si el mecanismo cationoide presentado antes para la sustitución es considerado enteramente satisfactorio, debería ser capaz de dar cuenta de la influencia de los grupos sustituyentes al direccionar al grupo entrante a ciertas posiciones preferidas del anillo, así como en sobre la facilidad con la cual la sustitución puede ocurrir.” (Price, 1941, p. 52).

Coherentemente, la explicación utilizada para justificar la orientación de un segundo sustituyente en la molécula de benceno era similar a la brindada por estos químicos ingleses en su teoría de polaridades alternantes y conjugación (Figura II-35). Es decir, se focalizaba en el sustrato para dar cuenta de las orientaciones posibles.

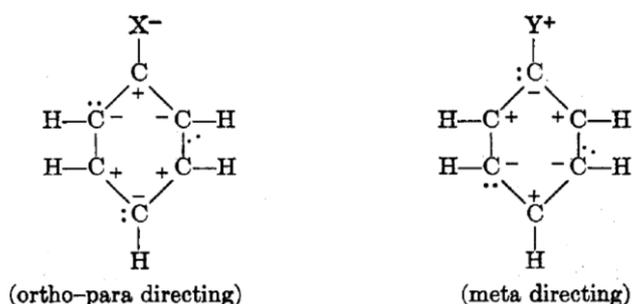


Figura II-35. Justificación de la orientación en la sustitución de derivados del benceno monosustituídos (Price, 1941, p. 53).

En tanto, con respecto a la velocidad de reacción, señalaba que:

“Un sustituyente que aumente la densidad electrónica aumentará la facilidad de la sustitución. Una manera de afectar las densidades electrónicas relativas de los átomos en el anillo debería estar dada por la polarización de las uniones en el anillo inducida por el sustituyente (...) Además, el sustituyente podría afectar evidentemente toda la densidad electrónica del anillo donando o atrayendo electrones.” (Price, 1941, pp. 53-54).

Además, resulta interesante mencionar la explicación realizada por este autor sobre la diferencia entre los derivados halogenados y el fenol. En ella indicaba que tanto los halógenos como el oxígeno poseían un efecto atractor de electrones, pero que el oxígeno adquiriría esos electrones principalmente a partir del hidrógeno y no del anillo bencénico, lo que causaba la diferencia observada.

Conjuntamente con las investigaciones que implicaban a la cinética y a la práctica experimental continuaba la aplicación de los métodos mecánico-cuánticos para comprender la sustitución electrofílica aromática. En 1942, Wheland seguía estudiando

la reactividad de los derivados monosustituídos del benceno nuevamente desde la teoría de orbitales moleculares. Señalaba que históricamente para analizar la orientación de un nuevo sustituyente se habían considerado un complejo activado formado por la molécula aromática y el reactivo, en el cual este último se aproxima al sustrato sin que exista una unión covalente entre ellos. En tal caso, como esa estructura no es la única contribuyente al complejo activado, Wheland decidió utilizar para sus cálculos estructuras de otro tipo, presentada en la Figura II-36, en la cual el reactivo está unido covalentemente y transfiere su carga al anillo simbolizado por la letra z.

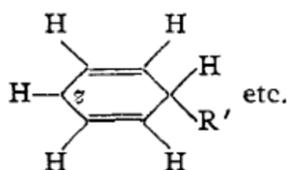


Figura II-36. Estructura en la que el reactivo se une covalentemente al benceno (Wheland, 1942, p. 901).

Otra vez, en los cálculos solamente eran tenidos en cuenta los electrones π y se suponía constante el efecto de los electrones σ , ya que se trataba de un estudio comparativo. Los cálculos realizados coincidieron con las reglas empíricas de la orientación y con los valores de los momentos de resonancia. De esta manera, se justificó el uso de la estructura catiónica para dar cuenta de las causas de las orientaciones de las reacciones de sustitución sobre derivados del benceno monosustituídos.

Wheland planteaba a la estructura carbocatiónica como una de las contribuyentes al estado de transición, mientras que en la propuesta de Price la misma era considerada como un intermediario de la reacción. A pesar de esto, actualmente, muchas veces el intermediario carbocatiónico es llamado *intermediario de Wheland* y quizás esto haya sido así porque fue a partir de este trabajo que puede relacionarse de manera fundamentada la reactividad del compuesto con este tipo de estructuras.

También Ingold y Hughes realizaron grandes aportes en la consolidación del mecanismo carbocatiónico mediante el estudio realizado sobre la nitración de los

compuestos aromáticos. Ellos, junto a su grupo, utilizaron todos los medios disponibles para la identificación del ion nitronio, entre los cuales se pueden mencionar la marcación isotópica, siendo pioneros como ya se ha dicho en este tipo de estudios y la investigación exhaustiva de la cinética de las reacciones. Gran parte del trabajo sobre la nitración fue realizado durante la Segunda Guerra Mundial, debido a su aplicación en la fabricación de explosivos (Barton, 1996, Bunton, 1995, Ridd, 2008). Los resultados fueron publicados inmediatamente después de la guerra en una serie de artículos donde en principio se proponía un mecanismo de reacción concertado. Sin embargo, al contar con antecedentes sobre la inexistencia de un efecto isotópico de hidrógeno sobre la velocidad, Hughes, Ingold y Reed postularon al igual que Price un mecanismo en dos pasos, con un intermediario carbocatiónico, en el cual el primer paso era el que determinaba la velocidad de la reacción (Figura II-37).

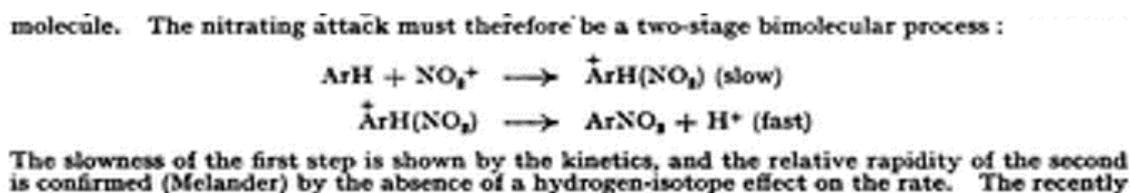


Figura II-37. Postulación del mecanismo de nitración por Hughes, Ingold y Reed (1950, p. 2400).

La guerra y la importancia de los nitroderivados hizo que entre 1946 y 1947 varios fueran los grupos que publicaran independientemente artículos en los que llegaban a las mismas conclusiones que Ingold y sus colaboradores y en 1951. Al respecto, Ferguson entendía que:

“A pesar de que la sustitución aromática está lejos de ser comprendida completamente, sus características cualitativas son generalmente reconocidas y se explican en términos de las actuales teorías electrónicas.” (Ferguson, 1951, p. 47).

Ferguson, además, resumía muchos de los aspectos que habían sido investigados en esos años. Entre ellos detallaba los considerados para justificar la orientación de la sustitución aromática, tales como:

- El efecto inductivo: dependiente de la electronegatividad relativa del sustituyente con respecto al hidrógeno, que implicaba un aumento o disminución sobre la densidad electrónica.

- Los efectos combinados inductivo y resonante: el efecto inductivo se consideraba como el causante de un cambio en la carga de cada átomo del anillo mientras que el efecto resonante implicaba un cambio solamente en los átomos de carbono en posiciones *orto*- y *para*- con respecto al sustituyente.
- La hiperconjugación: utilizada para explicar las influencias directivas de los grupos alquilo, porque aumentaba la densidad electrónica del anillo particularmente en las posiciones *orto*- y *para*- (Figura II-38).

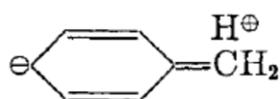


Figura II-38. Representación de la hiperconjugación del grupo metilo (Ferguson, 1951, p. 55).

- Efectos estéricos: utilizados para explicar la diferencia existente en la relación de velocidades de reacción de las posiciones *orto*- y *para*- en el caso de los alquilbencenos y los halobencenos.
- Polarización del reactivo atacante: Se justificaba la diferente reactividad de un mismo compuesto con diferentes reactivos (Figura II-39).

Orientation of various types of electrophilic substitutions (21, 39, 53)

GROUP	ISOMERS			REACTION
	Ortho	Meta	Para	
	<i>per cent</i>	<i>per cent</i>	<i>per cent</i>	
OH	13		87	Bromination
	53		47	Chlorination
	40	<3	58	Nitration

Figura II-39. Fragmento de la tabla presentada para dar cuenta de los efectos de polarización del reactivo atacante (Ferguson, 1951, p. 59).

Además, para explicar el caso de los halógenos señalaba que a pesar de que el momento de inducción se dirige hacia afuera del anillo, la carga electrónica se refuerza en las posiciones *orto*- y *para*- como resultado de la resonancia (Figura II-40).

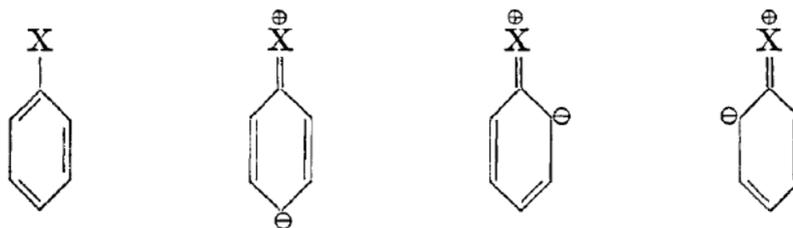


Figura II-40. Formas resonantes de los halobencenos (Ferguson, 1951, p. 61).

Ferguson mantenía un enfoque en el que se correlacionan los datos de velocidad de reacción con las propiedades del sustrato. Además presentaba un mecanismo en dos pasos con un intermediario catiónico citando el trabajo de Wheland y el de otros químicos que adherían a esa hipótesis de mecanismo de reacción.

Es destacable el hecho de que la terminología y las fórmulas utilizadas por Ferguson todavía se utilizan en publicaciones actuales. Por ejemplo al describir el efecto inductivo empleaba palabras como *electronegatividad*, hacía referencia al *carácter activante o desactivante del sustituyente*, mencionaba a la *hiperconjugación* y empleaba las fórmulas resonantes del sustrato para justificar la orientación de la sustitución. Muchas de estas palabras habían sido acuñadas por Mulliken en su estudio sobre la estructura y las uniones químicas mediante la teoría de orbitales moleculares (electronegatividad e hiperconjugación). Además, estos mismos términos, fórmulas, y el mismo enfoque utilizado por Ferguson fue utilizado por Pauling en la tercera edición de su libro *The Nature of the Chemical Bond*, y quizás esta sea una de las causas por las que se mantienen hasta nuestros días.

La década de 1940 resultó ser un momento en el cual se hicieron aportes significativos, tanto experimentales como relacionados con aspectos mecánico-cuánticos, para la construcción de un modelo de mecanismo de reacción de la sustitución electrofílica aromática consistente en dos pasos. En consecuencia, las conjeturas e hipótesis, el pensamiento analógico comenzó a ser testeado y corroborado. Pudo plantearse un mecanismo en el cual el primero de los pasos llevaba a la formación de lo que actualmente es llamado carbocatión bencenonio, complejo sigma o como se indicó anteriormente intermediario de Wheland. Aunque los aportes de Wheland pudieran constituirse en la piedra fundamental para vincular la reactividad con el intermediario,

hasta principios de la década de 1950 continuaba relacionándose solamente con aspectos vinculados al sustrato. Este mismo enfoque fue aplicado por otra aproximación de la mecánica cuántica que también utilizaba como base la teoría de orbitales moleculares y que implicó un cambio en la forma de pensar las reacciones químicas.

v. Otro aporte importante de la mecánica cuántica.

Kenichi Fukui (1918-1998) y sus colaboradores, en 1952, tomaron como punto de partida la sustitución electrofílica aromática para plantear su teoría de orbitales frontera que luego le valiera el Premio Nobel en 1981. A pesar de las críticas recibidas en un primer momento (Fukui, 1982). Su teoría fue fundamental para entender la sustitución electrofílica sobre anillos condensados. Basándose en el rol principal atribuido a los electrones de valencia en la formación de moléculas y pensando de manera análoga el caso de los orbitales moleculares π , decidió calcular la distribución de los electrones π que ocupaban el orbital de más alta energía. Encontró que existía una alta correlación con la posición de ataque del electrófilo y el sitio de mayor densidad electrónica. Sus resultados indicaban una equivalencia en cuanto a la densidad de los electrones π ubicados en el orbital de máxima energía en el caso del benceno, lo que no se repetía en otros compuestos aromáticos con anillos condensados (Figura II-41).

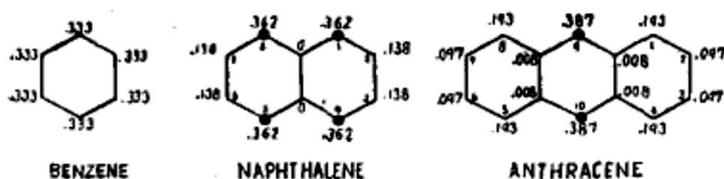


Figura II-41. Fragmento de la figura presentada por Fukui y otros (1952, p. 723) en la que se muestra la distribución de la densidad de los electrones fronteras. Señalando con • la posición con mayor densidad.

Esto lo llevó a concluir que:

*“En vista a estos excelentes acuerdos de nuestra teoría con los experimentos creemos que debe existir alguna relación esencial entre la reactividad y la densidad de los electrones **frontera**.”* (El énfasis está en el original, Fukui y otros, 1952, p. 724).

En 1954 desarrollaba un poco más las implicancias de su teoría indicando que los electrones frontera serían los más susceptibles a la transferencia electrónica y la consiguiente formación del enlace σ con el reactivo. Además, lo que en el artículo de 1952 había sido una conclusión, se convertía en el primer postulado del trabajo presentado en 1954:

“1. En el caso de la reacción con un reactivo electrofílico, la posición más susceptible a ser atacada será la que posea la mayor densidad de electrones que ocupen el orbital molecular de mayor energía en su estado basal” (Fukui y otros, 1954, p. 1434).

Además la aplicaba entre otros casos al de los bencenos sustituidos (Figura II-42), con resultados que eran coincidentes con los obtenidos experimentalmente.

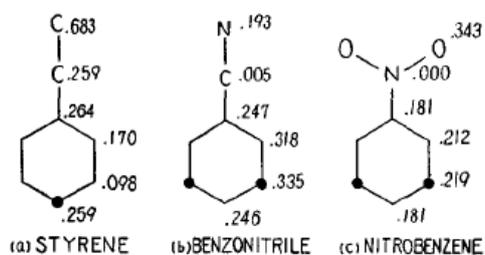


Figura II-42. Densidad de electrones frontera en algunos derivados monosustituidos del benceno (Fukui y otros, 1954, p.1437).

Una vez más las representaciones mentales previas sostenidas por los científicos determinaban el modo de acercamiento al objeto de estudio. Fukui en esta teoría perteneciente al ámbito de la mecánica cuántica se acercaba desde las teorías de enlace de valencia y pensaba analógicamente la distribución de los electrones π en *el último nivel* o mejor dicho, en el *máximo nivel energético* como justificación de la reactividad de los compuestos. Además continuaba una tradición en la que dicha reactividad se justificaba a partir del estudio del sustrato.

También en la década de 1950 comenzaron a estudiarse más profundamente los intermediarios de reacción, relacionándolos con la reactividad. Este hecho hizo que en un primer momento se cuestionara el mecanismo consensuado en la década de 1940 y luego se complejizara el mismo. Estos aspectos son los que se desarrollarán seguidamente.

vi. La complejización del mecanismo de reacción: Intermediarios y reactivos en escena.

Las décadas de 1950 y 1960 se caracterizaron por un importante desarrollo de la Físicoquímica Orgánica fundamentalmente debido a los avances tecnológicos que hicieron posible detectar intermediarios de reacción (Andraos, 2005). Este hecho general, también encuentra su correlato en el caso de la sustitución electrofílica aromática.

Además del intermediario carbocatiónico que había cobrado importancia en la década de 1940, hacia finales de la misma década Michael Dewar (1918-1997) propuso la formación de otro intermediario al cual nombró como *complejo π* . El mismo resultaba de la interacción electrostática entre el electrófilo y los electrones π del compuesto aromático. Dewar postulaba que este complejo era el que determinaba la velocidad de reacción. Este hecho fue puesto en duda por el premio nobel Herbert Brown (1912-2004) y su discípulo James Brady, quienes en 1952 planteaban la existencia de una correlación entre la velocidad de la reacción de sustitución y la estabilidad del complejo σ que no se encontraba con la formación del complejo π . El primero de los complejos (σ) se obtenía a partir de la interacción entre diferentes compuestos aromáticos y HF-BF₃, lo que resultaba en productos coloreados, conductores de la electricidad y que eran capaces de intercambiar fácilmente los hidrógenos unidos al compuesto aromático por deuterio. En tanto se postulaba que el complejo π era el que se obtenía a partir de dichos compuestos con el HCl, ya que en este caso los productos eran incoloros, no conductores y no se producía el intercambio de hidrógeno por deuterio en el núcleo aromático. Dos años más tarde C. Reid utilizando datos espectroscópicos corroboraba también la existencia del complejo σ y recién en 1965, otro premio nobel George Olah (1927-) presentaría estudios de resonancia magnética nuclear protónica como prueba de la existencia de este tipo de intermediarios.

Hacia mediados de la década de 1950, a pesar de las evidencias encontradas a favor del intermediario carbocatiónico, las dudas sobre su importancia dentro del mecanismo empezaron a plantearse y en el mecanismo se comenzaron a tener en cuenta otros aspectos. En 1955, George Hammond (1921-2005), en un artículo que

fuera posteriormente reconocido por su famoso postulado, dudaba de la existencia del intermediario debido a la escasa diferencia energética existente entre el estado de transición y el intermediario. En su lugar, sugería la posibilidad de una reacción concertada cuyo estado de transición fuera similar a la estructura catiónica. Argumentaba además, que si bien Ingold y su grupo habían basado el planteo del mecanismo por la ausencia de efecto isotópico retardador de la velocidad, en algunas reacciones como las altamente exotérmicas (como es el caso de la nitración) podría enmascarse la rotura de un enlace C-H volviéndose indetectable, aun cuando esta remoción del protón fuera en el paso limitante de la velocidad. Además, indicaba que dicho efecto había sido evidenciado en la sulfonación aromática. Por lo tanto, culminaba el tratamiento de este tema remarcando:

“Nuevamente, es posible que el intermediario sea una ficción, ya que se podría arribar a la misma descripción del estado de transición sin hacer referencia al mismo.”
(Hammond, 1955, p. 338).

Un año más tarde, en 1956, otro aspecto considerado escasamente hasta el momento fue destacado, LeRoi Nelson en su publicación donde reclamaba que:

“La mayoría de los autores han prestado poca atención a la naturaleza del reactivo. La falacia debería ser obvia al volverse evidente el rol importante que juega el reactivo en la polarizabilidad.” (Nelson, 1956, p. 153).

Este reclamo surgía de la idea que:

“La gran diferencia en las velocidades relativas y la distribución isomérica en la sustitución cuando el sustituyente (preexistente sobre el benceno) se mantiene constante puede solamente ser reconciliada sobre la base de que la naturaleza de los reactivos es de primordial importancia al determinar la naturaleza del estado de transición.” (Nelson, 1956, p. 154).

Por lo tanto, describía al mecanismo de la siguiente manera:

“La imagen general de la sustitución electrofílica aromática puede ser convenientemente descrita en términos de un modelo como el siguiente en el cual un reactivo deficiente en electrones, $R^{\delta+}$, se aproxima y reacciona con el núcleo bencénico (Figura II-43.a). Cualquier interacción estérica entre el sustituyente y el reactivo disminuirá la proporción de la sustitución en orto- y correspondientemente aumentará la proporción de las sustituciones en meta- y para-. Debido a la diferencia en el carácter polar entre H (hidrógeno) y X (el sustituyente previamente existente en el

anillo), la distribución de los electrones π no será uniforme alrededor del anillo, incluso en la molécula aislada. La proximidad del reactivo puede implicar un cambio en la distribución de los electrones π en el transcurso de la reacción. Finalmente, la reactividad del reactivo determinará hasta qué punto puede tomar ventaja o ser afectado por los efectos estéricos y polares del sustituyente. Dewar considera que el paso determinante de la velocidad estará gobernado por la formación y estabilidad del complejo π (Figura II-43.b), pero se ha demostrado que la velocidad está fuertemente determinada por el complejo σ (Figura II-43.c)". (Nelson, 1956, p. 150).

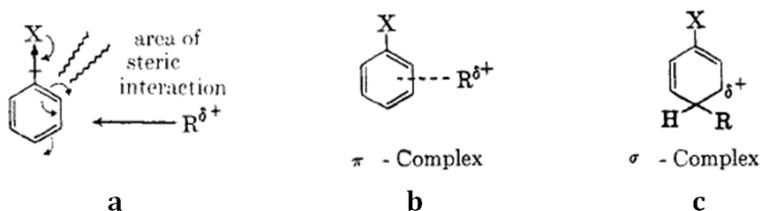


Figura II-43. a) Interacción entre el reactivo y el compuesto aromático, b) complejo π , c) complejo σ (Nelson, 1956, p.150).

Nelson en su descripción dejaba de lado explícitamente la reacción concertada planteada por Hammond argumentando que el trabajo de Brown y Bardy de 1952, que fuera descrito en los párrafos anteriores, proveía evidencia suficiente como para plantear una reacción en la que el complejo σ fuera uno de los intermediarios más importantes. Sin embargo, a diferencia de ellos, indicaba que en algunos casos el complejo π podía tener un rol destacado en el mecanismo. En esta línea, planteaba diferentes situaciones de acuerdo con el electrófilo interviniente en la reacción (Figura II-44). En los casos en que el electrófilo sea una especie con carga neta, como por ejemplo el ion nitronio, el complejo π cobraría importancia, mientras que con electrófilos con los cuales se plantean estados de transición esencialmente covalentes, como es el caso de las acilaciones, cobraría importancia el complejo σ .

Olah aportó evidencia experimental para corroborar la importancia diferencial de los dos tipos de complejos en la sustitución electrofílica aromática. Entre ellos se pueden destacar los resultados obtenidos en el caso de la acilación de Friedel y Crafts. Si bien la diferencia en la selectividad de las posiciones *orto*- y *para*- para la sustitución se habían atribuido al impedimento estérico, Olah encontró que con electrófilos de tamaños comparables cuanto mayor fuera su carácter electrofílico, mayor era la proporción del isómero *orto*- obtenida. De esta manera, aunque no se negaba el factor

estérico se indicaba que el aumento en el carácter electrofílico resultaba en un estado de transición temprano, es decir que presentaba una similitud estructural mayor con respecto a los reactivos que al intermediario, y por lo tanto al complejo π .

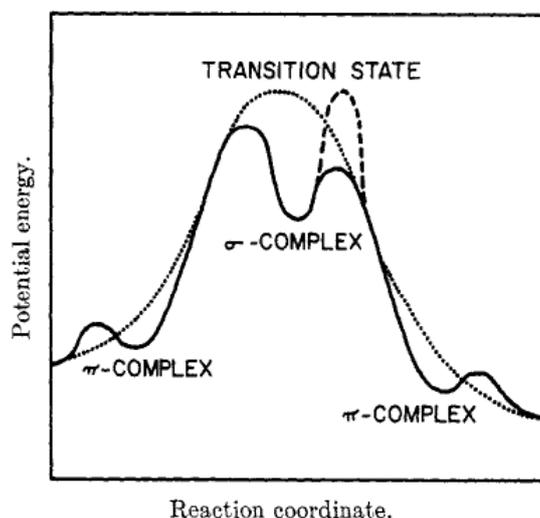


FIG. 3.—SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE POSSIBLE ROLES OF METASTABLE COMPLEXES AND TRANSITION STATES IN ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION REACTIONS.Simple transition state for reaction not involving complexes. ——— Expected course of reaction for nitration and bromination where the loss of the proton is not kinetically significant. - - - - Expected course of reaction for sulfonation where the loss of the proton is kinetically significant.

Figura II-44. Representación esquemática de los posibles roles de los complejos metaestables y los estados de transición en las reacciones de sustitución electrofílica aromática (Nelson, 1956, p. 154).

Teniendo en cuenta los antecedentes y los resultados obtenidos, Olah proponía un mecanismo que incluía los aportes de Hammond, Fukui y que resultaba ser muy similar al planteado por Nelson. En el mismo se planteaba que en un primer momento existiría una interacción del electrófilo con el sustrato aromático que llevaría a la formación de un complejo reversible (complejo externo). A medida que el reactivo se fuera acercando al orbital molecular π de mayor energía (HOMO) se iría uniendo con el orbital vacío del electrófilo y de esta manera obteniendo un complejo, el complejo π , consistente en un catión tetracoordinado, que luego debido a la apertura de este ión se formaría al catión bencenonio trivalente o complejo σ (Figura II-45).

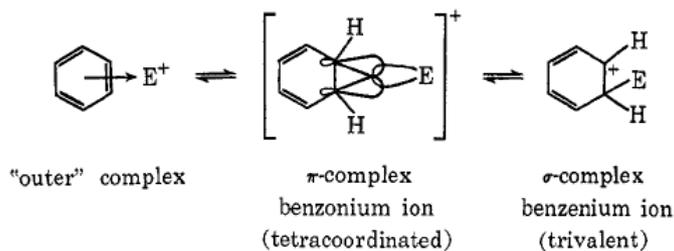


Figura II-45. Mecanismo propuesto por Olah (1971, p. 247).

Dependiendo de la reactividad del nucleófilo aromático y/o del electrófilo el paso determinante de la velocidad correspondería a la formación del complejo π ó σ . En el caso de reacciones altamente exotérmicas, caracterizadas por una alta reactividad del electrófilo y/o del derivado del benceno, el estado de transición que limitaría la velocidad de reacción sería el que conduce a la formación del complejo π (Figura II-47.a). En cambio, ante electrófilos y o nucleófilos con menores reactividades, la transferencia de carga en el estado de transición sería mayor y por lo tanto, la formación del complejo σ se constituiría en el paso determinante de la velocidad (Figura II-46.b). Esto implicaría una diferenciación en las velocidades y por lo tanto en la obtención de los isómeros disustituidos en posiciones *orto*- y *para*- mayor que en el caso en que la formación del complejo π fuera el determinante de la velocidad.

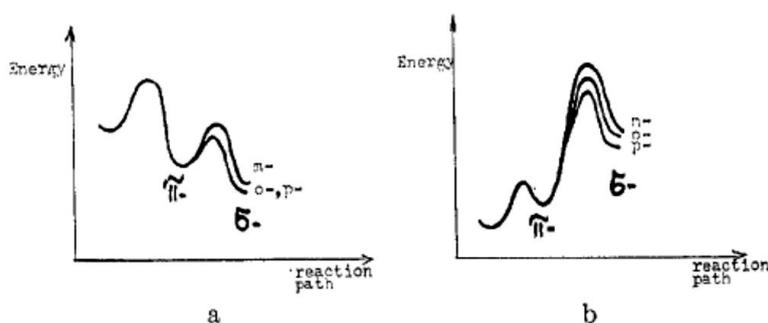


Figure 1. (a) Potential energy curve (left side) of reaction with highest energy transition state resembling starting aromatics (π complex); (b) potential energy curve (left side) of reaction with highest energy transition states resembling σ complexes.

Figura II-46. a) Curva de energía potencial (parte izquierda) de la reacción con un estado de transición de alta energía que se asemeja a los reactivos (complejo π). b) Curva de energía potencial (parte de la izquierda) de una reacción con un estado de transición de mayor energía que resulta similar al complejo σ (Olah, 1971, p. 247).

Olah, cerraba su artículo diciendo:

“Algunos años atrás, parecía que la sustitución electrofílica aromática era un área cerrada en la cual ya se había hecho la mayor parte del trabajo significativo. Es gratificante ver que los trabajos recientes abren nuevos aspectos e intereses, y es esperable su continuación.” (Olah, 1971, p. 248).

Su anhelo fue principalmente cumplido por la Química Teórica, evidencia de esto puede encontrarse en la introducción planteada por Liljenberg y sus colaboradores, quienes en el año 2010, planteaban que:

“Numerosos estudios teóricos se han llevado a cabo para obtener índices de reactividad en las reacciones de S_EAr sobre las diferentes posiciones de los sistemas aromáticos. (...) la teoría de orbitales moleculares de frontera, desarrollada por Fukui, así como la teoría de ácidos duros y blandos han sido aplicadas como índice de reactividad en las reacciones de S_EAr . Muchos de los ejemplos más recientes involucran métodos más sofisticados: métodos semiempíricos, métodos Hartree-Fock o teoría de densidad funcional (DFT). Entre estos las aproximaciones que se basan en el cálculo de las energías relativas de protonación del benceno como una medida de la energía de activación, cambio de densidades, índices de superdeslocalizabilidad de electrones libres, energías de ionización e interacción definida como orbitales híbridos reactivos.” (Liljenberg y otros, 2010, p. 4698).

En general estos estudios tomaban como punto de partida para sus cálculos el mecanismo descrito por Olah en 1971, y la validación de los cálculos se basaba en la coincidencia con los datos experimentales.

Otro aspecto que continuó siendo investigado fue el de los intermediarios de reacción. Hacia finales de la década de 1990, numerosos complejos π de arenos con electrófilos fueron evidenciados debido a los colores característicos dependientes de la transferencia de carga y también caracterizados en su forma cristalina por cristalografía de rayos X. En tanto, en el año 2000, el complejo σ pudo determinarse mediante espectroscopía de absorción transitoria y aunque tan tempranamente como en 1968 pudo caracterizarse por cristalografía de rayos X el catión heptametilbencenonio, recién en el año 2003 pudieron sintetizarse cationes bencenonios y caracterizarlos por esta metodología.

El modelo consensuado que actualmente se presenta en los libros de Química Orgánica Avanzada es el postulado por Nelson en 1956 y ampliado por Olah en 1971 en donde si bien en la mayoría de las reacciones la formación del complejo σ es el paso

determinante de la velocidad también se plantea que en algunos casos este rol lo juega la formación del complejo π (Carey y Sundberg, 2007, Smith y Marchs, 2007).

5. Conclusiones y Reflexiones finales.

Al desandar el camino recorrido para la construcción del conocimiento científico sobre el benceno y su reactividad, se pueden reconocer a la ciencia en general, y a la Química Orgánica en particular como una empresa eminentemente humana, en el sentido más amplio que pueda tener esa afirmación.

A lo largo del relato, se evidencia claramente que la construcción de conocimiento se realiza de una manera conjunta, cooperativa y colectiva entre diferentes miembros de la comunidad científica. En un principio las colaboraciones se establecían debido al contacto personal, a las visitas a laboratorios que realizaban los científicos para embeberse de visiones diferentes sobre el mundo. Como los viajes realizados por Kekulé que lo llevaron a contactarse con científicos que influyeron grandemente en su trabajo. Aunque quizás haya sido quien impulsara las ideas con mayor fuerza, no fue el químico en soledad el que imaginó ese mundo submicroscópico, sino un grupo de científicos que aportaron sus miradas, sus trabajos y discusiones.

También hay que resaltar que en este caso se pudieron encontrar dentro de los científicos pertenecientes a la comunidad a mujeres que colaboraron grandemente con el desarrollo del tema. Ejemplo de esto se encuentra en la contribución invaluable de Kathleen Lonsdale en la dilucidación estructural del benceno. Con tan solo 25 años fue capaz de realizar un trabajo arduo y tedioso para interpretar los resultados de la cristalografía de rayos X del hexametilbenceno. También ella misma es de ayuda para entender las dificultades que afrontaban las mujeres científicas en aquella época al conceder que:

“... una mujer, y especialmente una mujer casada y con hijos, para convertirse en una científica de primera clase... debe primero que todo... haber elegido el marido correcto. Él debe reconocer sus problemas y estar dispuesto a compartirlos. Si él es realmente casero, mucho mejor. Luego, ella debe ser una buena organizadora y ser bastante inflexible con los horarios, no importa si el cielo se desploma... sobre todo, debe aprender a concentrarse en cualquier momento y no requerir condiciones ideales para hacerlo.” (Kathleen Lonsdale, citada por Mason, 1992, p. 284).

Además, como se evidencia en la cita anterior a diferencia de otras mujeres que triunfaron en la ciencia, la historia de Kathleen Lonsdale acerca la problemática de las mujeres casadas y con hijos que requiere balancear la vida de familia con el trabajo.⁸

Otro rasgo presente en este relato es la necesidad de comunicar y difundir el trabajo científico entre los colegas y la sociedad toda. Esta habilidad se puede reconocer en Pauling, Coulson e Ingold quienes fueron portavoces de las nuevas ideas y gracias a su retórica difundieron las teorías, modelos y puntos de vistas que sostenían movilizando a la comunidad toda a aceptar ciertos cambios en la forma de pensar la Química.

En el siglo XX, además, se hizo evidente el papel de las publicaciones en la construcción del conocimiento para compartir los resultados, conclusiones y como lugar de debate. Tanto los libros de Pauling y Coulson como los trabajos de Pauling e Ingold sirvieron para difundir sus ideas hasta nuestros días, trascendiéndolos a ellos mismos y permaneciendo en el lenguaje químico, y en nuestro conocimiento de la Química, tal vez de manera implícita.

Otro aspecto eminentemente humano de la ciencia, y que a veces pretende ocultarse o minimizarse, es el de los conflictos y las controversias. Pueden tomarse por casos, el protagonizado por Couper y Kekulé en los orígenes de la teoría estructural o el de Ingold y su grupo, con Robinson como representante de la escuela de Manchester, al redescubrir la estructura y la afinidad desde las teorías electrónicas de enlace. En ambos, uno de los contendientes dejó o tuvo que dejar su lugar, no sin tratar de ser reconocido y de defenderse en la contienda. Sin embargo, a pesar de los conflictos entre las personas, las ideas prevalecieron. Independientemente, de quien fuera el primero en plantear la tetravalencia del carbono o en pensar la reactividad en términos electrónicos, la posibilidad de pensamiento que ofrecían estas formas de ver a la Química los trascendió.

Por otro lado, el valor otorgado a la experimentación, a la inferencia y a la interpretación de resultados en los diferentes momentos pone en evidencia los

⁸ Para profundizar sobre el tema se puede consultar: Baldwin, M. (2009). 'Where are your intelligent mothers to come from?': Marriage and family in the scientific career of Dame Kathleen Lonsdale FRS (1903-71). *Notes & Records of the Royal Society*, 63 (1), 81–94. DOI: 10.1098/rsnr.2008.0026

aspectos epistemológicos sobre los modos de construcción del conocimiento científico. En este sentido, cabe preguntarse cómo a partir de los mismos experimentos pudieron plantearse diferentes hipótesis tal como sucedió en el seno de la teoría estructural con los múltiples modelos para la estructura del benceno, representadas por sus correspondientes fórmulas de tal manera que había una unidad entre la representación y el modelo. Otro aspecto que permite la reflexión epistemológica sobre la validación del conocimiento lo muestran experimentos que en un momento se constituyeron como pruebas para luego dejar de serlo. Como en el caso de la demostración de la resonancia como equilibrio a partir del experimento de ozonólisis del *o*-xileno.

Otros casos que llevan a reflexionar sobre la epistemología de la ciencia son los resultados de los experimentos de efecto isotópico o el rol del reactivo en la SEA de bencenos previamente sustituidos que en un primero momento fueron interpretados en función de un mecanismo con un intermediario carbocatiónico y luego fueron problematizados y complejizados por Hammond, Nelson y Olah, respectivamente. No menos importante, es el debate que puede abrirse sobre la validación del conocimiento a partir de los aportes de la mecánica cuántica, ya que en todos los casos analizados los autores señalaban la importancia de que los cálculos fueran refrendados con la experimentación.

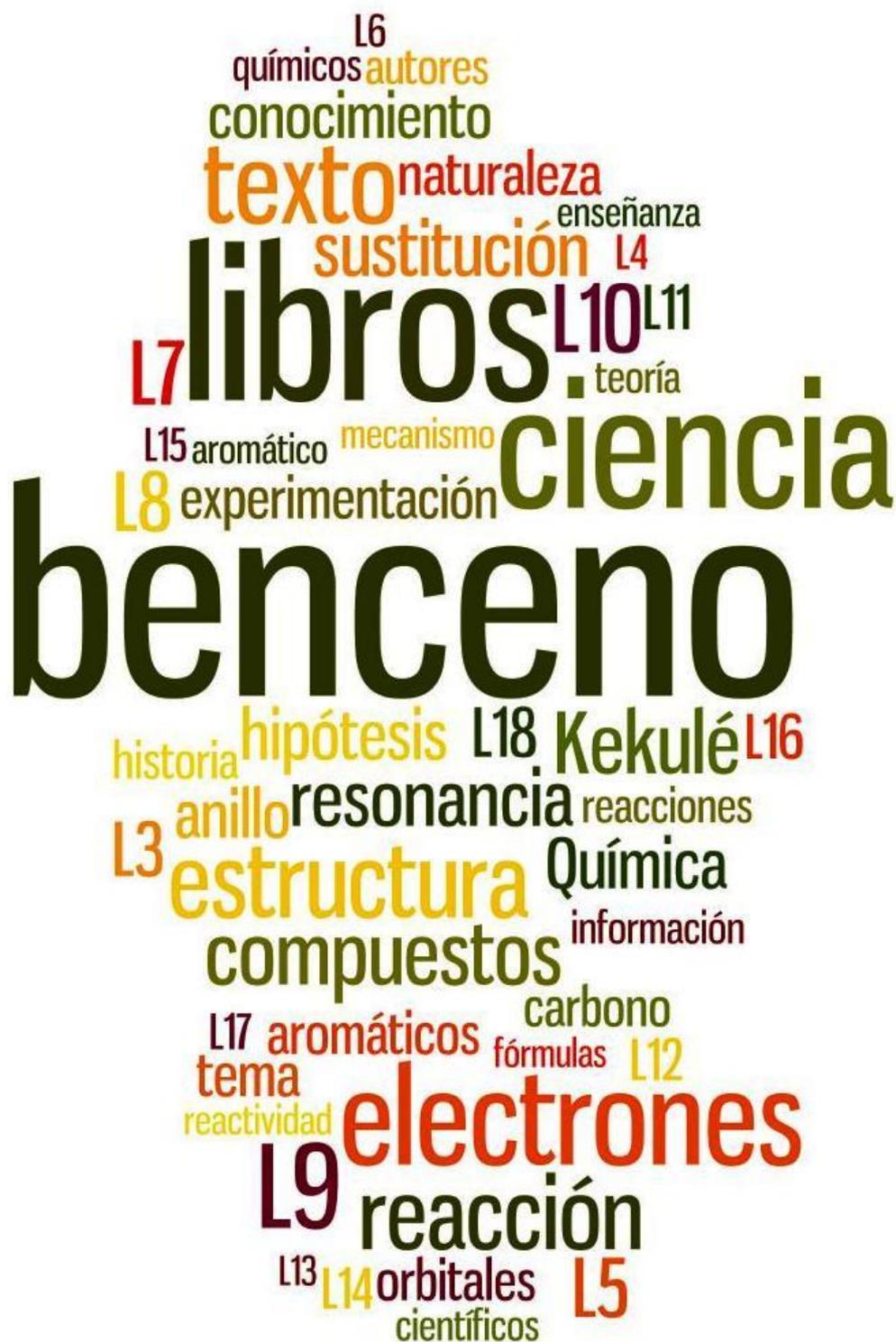
La descripción y el análisis presentados aquí también permiten plantearse preguntas sobre el papel que han desempeñado la mecánica cuántica, la Física cuántica y la Química teórica en el estudio de la estructura y reactividad de los compuestos aromáticos. Reflexionar sobre la reducción de la Química a la Física desde el significado de la estructura hasta la comprensión de las implicancias de la Química teórica.

Un último aspecto a ser señalado es la importancia del rol que desempeñan las representaciones en el proceso creativo de la Química, tanto las representaciones mentales (internas) de los científicos como las representaciones externas utilizadas para traducir esos modelos, visualizaciones, analogías o relaciones a objetos perceptibles. En el caso de las representaciones externas, surgidas al desarrollar una nueva teoría o hipótesis que dieran significado a hechos experimentales, se evidencia

claramente la forma en que pueden ser utilizadas como herramienta de pensamiento, ampliando las capacidades cognitivas, pero también ejerciendo un condicionamiento para el conocimiento. Como se ha discutido, el hecho de que científicos como Pauling o Coulson hayan podido presentarse como formando parte de una tradición, fue precisamente por el uso de esas representaciones externas que eran ya conocidas por la comunidad de químicos, respetando una tradición imperante, preservando el sentido y los significados compartidos por dicha comunidad. Quizás, el trabajo de Hückel no se difundió en su época por esas restricciones que las representaciones generan al plantear una ruptura atenta con la construcción de sentido de la comunidad. Entonces, surgen varias cuestiones relacionadas con el rol que desempeñan las representaciones en los procesos de enseñanza y de aprendizaje. En este sentido, podría analizarse si el significado que los alumnos otorgan a las fórmulas utilizadas en clase condiciona su aprendizaje, si los alumnos pueden llegar a apropiarse de las representaciones de forma en que puedan utilizarlas como herramientas de pensamiento. También de qué forma desde la enseñanza puede ayudarse a que los estudiantes logren llegar a formar parte de la comunidad científica o profesional que se mueve libremente en el centro del triángulo entre lo macroscópico, microscópico y simbólico, y que es inherente a la naturaleza de la Química.

Es decir, la reconstrucción del desarrollo de ciertos contenidos, como en este caso la estructura y reactividad de los compuestos aromáticos, a partir de los aportes de las disciplinas metacientíficas, permiten reconocer el surgimiento de los contenidos de enseñanza, y reflexionar sobre los modos en que fueron validados, explicados y representados. Esto ofrece nuevas oportunidades para ser llevados a las aulas para trabajar con los estudiantes y/o con sus docentes, dado que enriquecen las clases y a la propia disciplina, ofreciendo visiones de la ciencia más cercanas a las existentes en los ámbitos de investigación. Si bien hoy en día existe un consenso sobre la importancia de los conocimientos metacientíficos en las clases de ciencias, vale preguntarse en qué medida estos aspectos son considerados actualmente en la enseñanza no sólo por los docentes sino también por los libros de texto.

Capítulo III. Los libros de texto universitarios en la construcción del objeto de enseñanza.



1. La transposición didáctica y los libros de texto universitarios de ciencia.

Como se ha indicado en los capítulos anteriores para que un saber se instituya como objeto de enseñanza dentro del currículo de una determinada asignatura, previamente debe haber mediado una selección y un proceso de transposición desde el saber construido en el seno de la comunidad científica hasta su inclusión como contenido de una asignatura. La transformación que comienza en dicha comunidad e implica fundamentalmente una textualización del saber, es decir una explicitación discursiva que permite delimitar al objeto de enseñanza. En el contexto de esta tesis, implicaría crear un texto en el que se representen los saberes sobre la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática diferenciándolo claramente de lo que no se considera como tal, e incluyendo otros aspectos necesarios para su desarrollo ya sea explícitamente (por ejemplo: los aspectos convencionales de las representaciones de los mecanismos de reacción) o de manera implícita (por ejemplo: la naturaleza de la ciencia o el rol de la experimentación en la Química, Chevallard, 2005).

En este proceso de textualización del saber, los libros de texto desempeñan un rol fundamental, y por lo tanto en la construcción del objeto de enseñanza. De hecho, los del nivel superior constituyen la primera transposición didáctica realizada en el campo disciplinar. Sus autores son los propios científicos, quienes ejercen el control sobre los contenidos y emplean el vocabulario complejo característico de la disciplina. En realidad, cada libro implica una propuesta didáctica donde cada autor deconstruye el discurso científico y luego lo reconstruye en un texto propio (Bonan, 2007, 2009). La reconstrucción se hace necesaria al entablarse una nueva situación comunicativa debido a que en este caso los interlocutores son los estudiantes y no sus pares, por lo que debe existir una selección, simplificación, condensación y elaboración de los saberes científicos en la delimitación del saber a enseñar. Esto generalmente conlleva a la anulación de la referencia explícita a otros autores, construyendo una explicación que sea percibida como sencilla, clara y objetiva (Tosi, 2010a, 2010b).

Igualmente, en cada texto subyacen aproximaciones que estriban en las ideas del autor sobre la enseñanza y el aprendizaje, y también sobre aspectos epistemológicos y

ontológicos propios de la ciencia. Es la postura del autor y no la propuesta editorial la que impacta en el contenido de los textos (Abd-El-Khalick, Waters y Le, 2008) siendo el componente fundamental y característico de la propuesta didáctica ya sea sostenida explícita o implícitamente a través de la selección lexical, y de acuerdo con la forma en que se presenta y secuencia la información. En este sentido Izquierdo (2005) señala que:

“En los libros de ciencias escritos con intención didáctica, los enunciados se emiten con la intención de transformar el mundo del lector y lo consiguen. Así, los textos científicos tienen un sentido literal, pero constituyen también un tipo de acción que debería proporcionar al lector un nuevo estilo de relación con el mundo. Los libros de ciencias hablan del mundo de una manera diferente a la que es habitual, porque lo transforman para mostrar el orden y sentido que permite comprender cómo funciona y cómo se puede intervenir en él para mejorarlo... y llegan a hacerlo de manera tan radical que algunas veces parece que no hablan del mundo real.” (Izquierdo, 2005, p. 36).

Por lo tanto, el estudio de la delimitación del objeto de enseñanza resulta tan relevante como el de los otros aspectos que lo acompañan, fundamentales en la propuesta didáctica y en la transposición que realiza un determinado autor en una determinada época. Más aún, los aspectos implícitos parecieran ser incluso más importantes, ya que ponen al descubierto el *mundo real* al que el autor alude. En este sentido, indagar la manera en que la naturaleza de la ciencia se representa en los libros de texto es un área de vacancia (Abd-El-Khalick y otros, 2008, Martins, 2006).

En esta línea, en el presente capítulo además de estudiarse la forma en que se ha construido el objeto de enseñanza en la primera transposición didáctica, también se documentará el modo en que los libros de texto universitarios de Química Orgánica han comunicado y comunican la naturaleza de la ciencia. Para ello se tendrá en cuenta principalmente el papel que han jugado tanto la Historia, la Epistemología y el lenguaje químico, así como la forma en que se presenta y el lugar que tiene la experimentación en la construcción de temas centrales en todo curso de Química Orgánica, como son la estructura del benceno, el concepto de aromaticidad y la reactividad de los compuestos aromáticos. Pero antes de presentar los resultados, para una mayor contextualización se describirán las características particulares de los libros de texto universitarios de Química, y los antecedentes sobre la forma en que se representa la

naturaleza de la ciencia a través de narrativas históricas, epistemológicas y la comunicación de la experimentación.

a. Los libros de texto de Química en la universidad.

Los libros de texto de Química tienen un origen relativamente reciente en la historia del conocimiento. Los primeros tratados fueron escritos con la intención principal de dar a conocer los resultados de investigación a los colegas más que con un fin pedagógico. Es así que a principios del siglo XIX no existían grandes diferencias entre los libros de texto y los *handbooks*. El crecimiento de los saberes disciplinares, el establecimiento de mayores acuerdos entre la comunidad de científicos y la necesidad de formación de recursos humanos especializados, dieron lugar a la publicación de los libros de texto hacia finales del 1800. Estos nuevos textos intentaban compilar la mayor cantidad de información disponible surgida cada vez más vertiginosamente de los desarrollos de la Química; sin embargo, esta carrera contra el tiempo fue alejando a los libros de texto de los escenarios de investigación (Chamizo, 2007).

En el caso particular de la Química Orgánica, el primer libro de texto que tuvo un papel importante en la enseñanza fue el publicado por Armstrong en 1874. En él, cada familia de compuestos se trataba describiendo algunas sustancias particulares en profundidad y no se diferenciaban compuestos alifáticos de aromáticos. En cambio, el libro de Perkin, Jr. y Kipping, de 1894, empleado en las universidades británicas por aproximadamente medio siglo, distinguía ambas series de compuestos, tratando primero a los compuestos alifáticos y posteriormente a los aromáticos. Ya en el siglo veinte, a partir de la década de 1940, las páginas de los libros comenzaron a ser pobladas por imágenes y representaciones de estructuras electrónicas y resonantes y en la década siguiente también empezaron a incluirse los mecanismos de reacción. A partir de 1960, comprendiendo además aspectos ligados a la fisicoquímica y una creciente cantidad de ilustraciones y diagramas (Wheeler y Wheeler, 1982).

En los libros de texto actuales, la secuenciación de contenidos sigue la tradición de Armstrong, sin diferenciar las series alifáticas y aromáticas. En particular, el tema *compuestos aromáticos* se desarrolla al promediar el libro, con anterioridad al tratamiento del tema *compuestos carbonílicos*. En los capítulos correspondientes a los

compuestos aromáticos se incluyen aproximadamente el doble de reacciones que mecanismos completos y los problemas y ejercicios se centran en la predicción de productos de reacción, seguidos por los de vías de síntesis (Houseknecht, 2010).

Aún hoy en la era de la virtualidad, los libros de texto continúan vigentes en los sistemas de enseñanza como materiales didácticos, utilizados como apoyo para el aprendizaje de los alumnos. Generalmente ayudan a ordenar la práctica áulica, y a moldear el currículum de las asignaturas. En particular, en la práctica universitaria suele considerarse como acompañantes del aprendizaje autónomo. Consecuentemente, los estudiantes deberían poseer los conocimientos previos necesarios para entender el significado de nuevas categorías semánticas y modos diversos de presentación, por ejemplo, para inferir la información implícita en un texto a través de un lenguaje impersonal, literal, preciso, correspondiente a hechos aceptados en el seno de la comunidad científica (Hall y López, 2011, Sutton, 1997, Myers, 1992). De allí la importancia otorgada en esta tesis a su análisis.

La abundancia de información gráfica presente en los textos (tablas, ecuaciones, diagramas, esquemas, fórmulas químicas) puede constituir otro obstáculo para la comprensión. Particularmente, las fórmulas químicas al combinar un carácter modélico y simbólico resultan de difícil interpretación. Además, al igual que en los libros de texto de Física y de Biología, la información gráfica suele estar apenas comentada en el texto, dando por sobreentendido que la lectura y comprensión de la información presentada resulta sencilla, cuando no obvia, para el estudiante-lector. Sin embargo, estudios sobre el procesamiento de este tipo particular de información han puesto de manifiesto las dificultades que conllevan su aprendizaje y los procesos de visualización requeridos para su interpretación (Pozo y Lorenzo, 2009, Gilbert, 2005). Esto implica que para una lectura autónoma, el alumno necesita desarrollar también ciertas estrategias conocidas como “alfabetización gráfica” o *graphicacy* (Postigo y Pozo, 2000).

En síntesis, tal como plantea Izquierdo (1997) los estudiantes deben aprender a leer libros de texto de química, de manera tal:

“(…) que el discurso no se desconecte de la realidad, para que los símbolos, tablas, matrices... que se presentan por escrito no se sobredimensionen, adquiriendo importancia en ellas mismas y perdiendo su función de ‘argumentos’, de intentos de dar sentido a los fenómenos del mundo.” (Izquierdo, 1997, p. 409).

Estas barreras que plantea la lectura, el lenguaje altamente especializado, la información implícita y la abundancia de representaciones gráficas, podrían superarse si se dieran a conocer los procesos que llevaron a su inclusión en el texto. Es decir, la forma en que se fue investigando el tema, se fueron generando consensos y acuñando términos y distintos tipos de representaciones a la par de que se fueron construyendo sus significados. De esta manera el lenguaje y la forma de presentar la información no resultarían completamente opacos para los alumnos, ya que la historia del tema ayudaría a transparentar sus significados y al mismo tiempo a revelar los modos de decir de la Química. O sea, que el texto brindaría al alumno-lector un verdadero interés histórico en el que el estudiante pudiera descubrir la forma en que el conocimiento se construye y se valida y lo que significa mirar al mundo a través de determinada disciplina.

b. Historia y la Epistemología de la Química y la naturaleza de la ciencia que se comunica.

La importancia de la historia de la ciencia para la enseñanza ha sido reconocida desde comienzos del siglo XX (Niaz, 2005, 2012). A pesar de ello, su papel en los libros de texto no parece haber recibido la misma atención (Solaz-Portolez, 2010), ni tampoco en los programas de formación de profesorado, y menos aún en la formación de los docentes universitarios (Quintanilla, Izquierdo y Adúriz-Bravo, 2007). Consecuentemente, la naturaleza de la ciencia que se difunde y se consolida en las clases de Química, resulta si no distorsionada, al menos parcial e incompleta.

Los argumentos que se esgrimen para justificar una enseñanza de la ciencia históricamente informada generalmente corresponden a los niveles epistemológico-metacientífico, conceptual-científico y motivacional-psicológico (Lombardi, 2009). La historia transforma las clases de ciencia haciéndolas más estimulantes y reflexivas, motivando a los alumnos hacia el aprendizaje, y contribuyendo a una mayor

comprensión de los contenidos científicos al poner de manifiesto el carácter cambiante, perfectible y humano de la ciencia (Matthews, 1994).

Cuando se hace esta defensa, se piensa en un tipo de historia que implique una visión contextualizada de la ciencia, que considere a un mismo tiempo las dimensiones temporoespaciales, sociales, políticas y culturales, es decir una *historia diacrónica*.

Sería diferente si se incluyera una *pseudo-historia*, en la que se sobresimplifican o distorsionan los sucesos reforzándose los estereotipos del sentido común sobre la ciencia y el trabajo de los científicos. Ejemplos de esta situación son la exageración del drama de los descubrimientos científicos, la selección de algunos hechos y protagonistas, y no de otros, en términos de los estándares actuales o la representación de los científicos como “*héroes*”. Además, en este tipo de historia las ideas y teorías actuales aparecen como inevitables constituyéndose en una “*verdad objetiva*” alcanzada siguiendo “*el método científico*” (de Rezende y Silva, 2007).

En el mismo sentido, en la llamada *historia Whig o anacrónica*, se imponen al pasado los patrones del presente evaluando la ciencia de épocas pretéritas, a la luz y con referencia al conocimiento actual. Esta historia posee un carácter lineal, relacionado con la idea de continuidad acumulativa del conocimiento científico, que habla de un avance de la ciencia en términos positivistas.

En contraposición a estas dos últimas formas, se encuentra como se señaló anteriormente, la *historia diacrónica* que estudia la ciencia del pasado contextualizadamente, sin imponer las miradas actuales. Se trata entonces de una historia que relata el pasado desde el pasado. No obstante, llegar a alcanzar una versión completa de los sucesos pretéritos es un ideal irrealizable porque los juicios de los actores históricos son inaccesibles. Por ello, un modo intermedio para afrontar esta limitación es la *historia recurrente*, que revela el modo en que los conceptos emergen unos de otros por una secuencia de correcciones o rectificaciones. Cuando un nuevo concepto aparece, introduce una reorganización del campo de estudio y una evaluación del conocimiento anterior. O sea, no solamente revela la forma por la cual

se llega a las teorías y modelos actuales, sino también las razones por las cuales los anteriores fueron rechazados (Chamizo, 2007).

Por lo tanto, al leer sobre la historia de un determinado tema no debería olvidarse que toda interpretación histórica implica necesariamente una posición epistemológica de quien la escribe, ya sea esta asumida de forma consciente o inconsciente (Lombardi, 1997). Es así entonces que la inclusión de un enfoque histórico puede facilitar el proceso de construcción de sentido, y también puede ser un aspecto motivacional que favorezca la lectura de los libros de texto de determinada disciplina. Sin embargo, no debería olvidarse que simultáneamente se está comunicando una idea sobre la naturaleza de la disciplina. Según la narrativa histórica que se incluya en el texto se puede abogar por una naturaleza de la ciencia positivista o por una visión más contextualizada (Cuadro III-1).

Cuadro III-1. Naturaleza de la ciencia según la narrativa histórica.

Positivista (Pseudo-historia y historia anacrónica o Whig)	Visiones actuales (Historia recurrente y diacrónica)
<ul style="list-style-type: none"> • Avance lineal e inexorable. • Acercamiento a la verdad. • Basada en observaciones y experimentos que no son conducidos desde el conocimiento previo. • Objetiva. • Productora de leyes generales a partir de datos particulares. • Método científico único. • Aislamiento de los científicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Marchas y contramarchas. • No existe verdad última. • Toda observación y experimentación es conducida a partir del conocimiento previo. • Subjetiva, creativa, acuerdos sociales. • Se experimenta, se infiere y se concluye. • Multiplicidad de métodos. • Los científicos son parte de la sociedad.

c. Formas de comunicar la experimentación y su relación con la naturaleza de la ciencia.

La naturaleza de la ciencia puede evidenciarse a partir de la presencia de fragmentos históricos en las posiciones que explícita o implícitamente sostienen los autores de los libros, y también puede revelarse en la forma en que se presentan los experimentos. Niaz (2005) sostiene que generalmente los libros de texto utilizan una “*retórica de conclusiones*” en la que las el conocimiento, aunque tentativo, se presenta como

definitivo sin explicar la forma en que se arriba al mismo, los experimentos se exponen ignorando los principios heurísticos. Esto ocurre porque los experimentos dejan formar parte de la construcción del conocimiento de la Química para transformarse, o más correctamente, para transponerse a su versión didáctica con fines argumentativos contribuyendo al sentido del texto (Izquierdo, 1997).

Entonces, el experimento se presenta con un objetivo distinto que para el investigador, utilizando para ello determinado vocabulario y características textuales específicas que responden a diferentes estrategias comunicativas según los modelos de ciencia que se sostengan. Estos modelos pueden clasificarse en dos formas alternativas de comunicación: afirmativa/dogmática o de resolución de duda/problemática (Izquierdo, 2005, Izquierdo, Márquez y Gouvêa, 2006, Figura III-1).

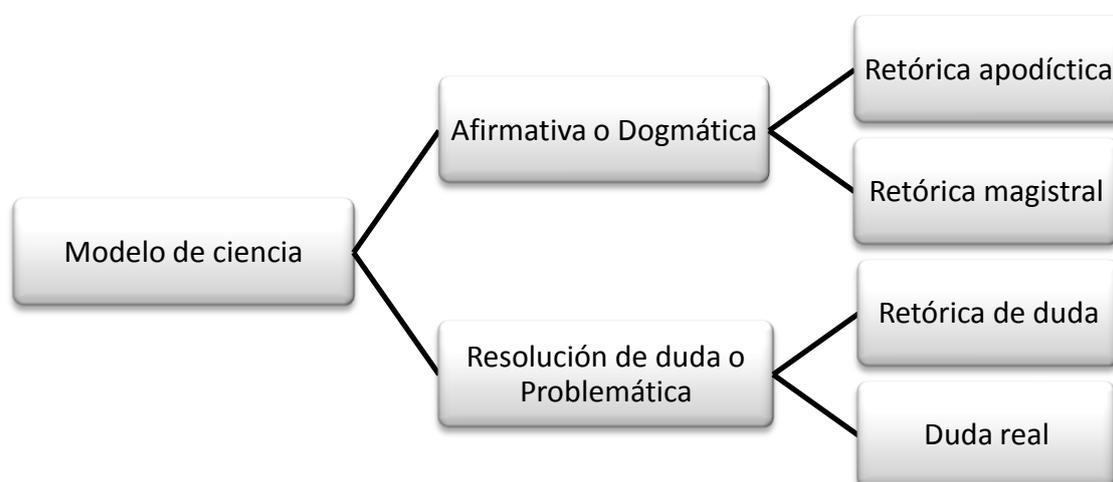


Figura III-1. Modelos de ciencia comunicados en las narrativas experimentales.

En el primer caso, dentro de la comunicación *afirmativa*, la *retórica apodíctica* corresponde a una narrativa autoritaria, en donde los hechos se narran solos, correspondiéndose con un habla objetiva que describe la verdad sobre un mundo a la que se llega a través de una experimentación cuidadosa. Por lo tanto la ciencia es algo que está en el libro de texto, y en los laboratorios de ciencia y que no se relaciona con la vida diaria. En cambio, en el caso de la *retórica magistral* introduce la explicación científica a partir de hechos familiares al lector y aunque no hace uso de la experimentación como modo de justificación, requiere de la imaginación para visualizar algo que nadie puede ver. Además, utiliza una argumentación basada en

relaciones causales que se constituye en el modo de explicar los fenómenos presentados. En este caso, la ciencia no tiene que ver con la creatividad y el rol de la experimentación se diluye.

Por el contrario, las narrativas que presentan la experimentación como la *resolución de una duda o problemáticas* utilizan preguntas para generar el flujo de la información, en las mismas sugieren la respuesta, la presuponen. Por lo tanto, en el texto no se afirma, se insinúa, y el lector es quien decide aceptar lo que el autor está ofreciendo en el texto. Por lo tanto, la ciencia se puede ver como un intento de solución de problemas que podrían ser resueltos por cualquier persona que esté dispuesto a hacerlo, no sólo por los científicos.

Igualmente en ninguno de los casos anteriores se hace mención a la ciencia como fenómeno social. Recientemente se ha empezado a documentar este aspecto y se ha encontrado que es algo que ha estado recurrentemente ausente en los libros de Química para la enseñanza media estadounidense empleados en las últimas cuatro décadas. La mayoría de estos libros no presentan a la ciencia como una actividad que se vea influenciada por las necesidades sociales ni como parte de la cultura. Tampoco se hace explícita la idea de la ciencia como una actividad colaborativa (Abd-El-Khalick y otros, 2008). Coincidentemente, en los libros argentinos de Ciencias Naturales empleados en el nivel medio no se pone en evidencia la construcción conjunta del conocimiento. A diferencia de los artículos científicos en los que el autor se posiciona como experto y conocedor del tema citando a otros científicos, describiendo sus resultados como avales o para disentir con ellos, en los libros de texto la multiplicidad de voces es poco frecuente. Llegado el caso, el discurso ajeno se incluye preferentemente como citas parafraseadas, y en los pocos ejemplos en los que se emplean citas textuales son parte de un paratexto, es decir, se utilizan por fuera de la explicación central, como citas marginales funcionando mayormente como discursos paralelos e independientes (Tosi, 2010a, 2010b).

Por lo tanto, para tener una idea completa de la imagen de ciencia hay que tener en cuenta la información presente también en los paratextos, ya sea verbal o gráfica. De hecho, la información gráfica ha tenido un rol importantísimo en la comunicación de la

imagen de la Química en los libros de texto universitarios de Química General utilizados en el contexto brasileño, y en ellas puede evidenciarse la influencia ejercida por la sociedad y la cultura. Por ejemplo, entre 1940 y 1960 existió un cambio en el tipo de imágenes presentadas. Disminuyeron las figuras de equipamientos de laboratorio y procedimientos experimentales así como procesos industriales y al mismo tiempo se produjo un aumento en los gráficos y diagramas y las representaciones de modelos, y de imágenes que relacionan lo fenomenológico con lo teórico-conceptual. Souza y Porto (2012) indican que la causa de este cambio tuvo que ver con la necesidad de presentar a la Química como un cuerpo de conocimientos con una estructura sólida conformada por principios generales que dieran cuenta de la reactividad de compuestos particulares. Esta necesidad surgía, por un lado por el aumento de la cantidad de sustancias conocidas que hacía imposible analizar cada compuesto por separado; y por otro, por requerir químicos reflexivos y capaces de crear nuevos procedimientos en tiempos de la post-guerra.

En consecuencia, en la comunicación de la naturaleza de la ciencia juegan un papel importante tanto la forma en que se narran los experimentos, así como la información en los paratextos presentada de modo verbal o gráfico. Se hace entonces necesaria una lectura que considere no solamente el desarrollo planteado por el autor en la centralidad del texto para dar cuenta de la propuesta didáctica que se plantea en el libro.

En los próximos párrafos se discutirán el rol de las metaciencias, la forma en que se presentan los experimentos en el texto y los paratextos para el caso particular de la estructura del benceno, el concepto de aromaticidad y la reactividad de los compuestos aromáticos como objetos de saber propios de la Química Orgánica. Como la estructura del benceno y el concepto de aromaticidad suelen ser presentados mediante alguna referencia histórica se examinará principalmente el rol de la Historia y la Epistemología de la Química. En el caso de la reactividad de los compuestos aromáticos se analizará principalmente la forma en que se presenta la experimentación.

2. Metodología.

a. Materiales para el análisis.

La muestra estuvo constituida por los capítulos y/o páginas dedicadas al tratamiento de los temas compuestos aromáticos, específicamente la estructura del benceno y a la sustitución electrofílica aromática de dieciocho libros de texto destinados a la enseñanza universitaria de Química Orgánica, publicados en idioma castellano. Los libros fueron recabados de diferentes bibliotecas de la Universidad de Buenos Aires cubriendo un período de más de ochenta años. Dado que el estudio de los mecanismos de reacción es más reciente en la historia de la Química que el análisis estructural, la revisión del tratamiento de la sustitución electrofílica aromática fue realizada a partir del texto de 1943 (L3) (Cuadro III-2). Dentro de las ediciones más actuales, la selección estuvo orientada a abarcar los recomendados por la cátedra de Química Orgánica I.

Con respecto a la estructura del benceno, en particular, en L6, los párrafos estudiados correspondieron a la introducción de los fundamentos de la química del benceno; en L7, se analizó el capítulo denominado: *“Historia del problema del benceno”*, en el cual además de presentar el desarrollo histórico del tema, en los párrafos finales expone el saber consensuado sobre estructura del benceno. En L9, se examinaron el capítulo denominado *“Benceno y aromaticidad”*, y las primeras páginas del capítulo *“Sustitución aromática”*. Se distingue L18 que presenta el tema de manera diferente, incluyéndolo dentro de la explicación más general sobre compuestos con electrones deslocalizados y además las primeras páginas del capítulo: *“Reacciones del benceno”*.

Acerca de la sustitución electrofílica aromática, como en L3, L4 y L6 la organización y secuenciación de los contenidos diferenciaba la serie alifática y aromática se presentaba en un primer capítulo la sustitución sobre el benceno y luego sobre los derivados de dicho compuesto. Mientras que en L3 se presentaba un capítulo introductorio en el que se incluía el desarrollo del mecanismo sobre derivados monosustituídos del benceno, *Dependencia genética entre los compuestos alifáticos y aromáticos*, en L4 y L6 estos compuestos fueron descriptos en diferentes capítulos y en ningún caso se esgrimieron justificaciones ni causas de su reactividad. Por lo tanto en

Cuadro III-2. Libros analizados.

Libro	Año de edición en castellano	Autor/es	Editor/ Editorial	Lugar de impresión	Páginas analizadas	
					Estructura del benceno y aromaticidad	Sustitución electrofílica aromática
L1	1920	Holleman, A.	Marín	Barcelona	336-342	-----
L2	1942	Holleman, A. y Richter, F.	Marín	Barcelona	413-420	-----
L3	1943	Schlenk, W.	Ediciones Morata	Madrid	Tomo II, 1-7	Tomo II, 9-38
L4	1945	Karrer, P.	Marín	Barcelona	428-437	444-447
L5	1948	Fieser, L. y Fieser, M.	Atlante	México	513-524	554-568
L6	1960	Klages, F.	Editorial Reverté	Barcelona	Tomo I, 125-129	Tomo I, 135-139
L7	1966	Fieser, L. y Fieser, M.	Ediciones Grijalbo	Barcelona	1105-1123	1125-1148
L8	1969	Brewster, R. y McEwen, W.	Médico–Quirúrgica	Buenos Aires	539-547 y 573-574	551-564
L9	1976	Allinger, N., Cava, M., De Jongh, D., Johnson, C., Lebel, N. y Stevens, C.	Reverté	Buenos Aires	317-345 y 488-492	492-522
L10	1985	Morrison, R. y Boyd, R.	Fondo Educativo Interamericano	México	574-591	594-621
L11	1994	Mc Murry, J.	Grupo Editorial Iberoamérica	México	499-526	533-575
L12	1999	Carey, F.	Mc Graw Hill	Madrid	370-405	411-446
L13	2000	Fox, M. A. y Whitesell, J.	Pearson Education	México	64-71	541-581
L14	2004	Mc Murry, J.	Thomson	México	498-507	528-565
L15	2004	Wade, L. G.	Pearson Educación	Madrid	679-694	722-750
L16	2006	Carey, F.	Mc Graw Hill	México	432-472	482-511
L17	2008	Mc Murry, J.	Cenage Learning Editores S.A.	México	516-538	547-571
L18	2008	Bruice, P. Y.	Pearson Educación	México	287-311 y 640-651	653-697

L3 se seleccionó para el análisis las páginas que desarrollaban tanto el mecanismo sobre el benceno como el capítulo introductorio de los derivados monosustituidos, en el caso de L4 y L6 se estudiaron las páginas en las que se desarrolló la sustitución electrofílica sobre el benceno.

Desde L9 en adelante, en general, en los capítulos en donde se presentó la sustitución electrofílica aromática, también se la explica para otros compuestos aromáticos, además de otras reacciones que se dan sobre el benceno o sobre las cadenas laterales. En todos los casos, estos pasajes no fueron tomados en cuenta en el análisis, circunscribiéndose a la sustitución electrofílica aromática sobre el benceno y los derivados sustituidos del mismo. En el caso de L18 estos temas fueron desarrollados en capítulos diferentes: *Aromaticidad. Reacciones del benceno* y *Reacciones de los bencenos sustituidos*, y ambos fueron estudiados.

b. Procedimiento.

Se realizó un estudio cualitativo, descriptivo e interpretativo de los fragmentos seleccionados con un enfoque diacrónico longitudinal para cada texto con el objeto de poder detectar las modificaciones sufridas por el contenido a lo largo del tiempo.

En un primer momento, se estudió la forma en que fue variando lo que se consideraba objeto de enseñanza tanto en lo concerniente a la estructura del benceno y la aromaticidad, como con respecto a la reactividad de los compuestos aromáticos.

En un segundo momento, se analizó la naturaleza de la ciencia comunicada por los textos al desarrollar cada uno de los temas y luego se examinó la consistencia en la imagen de la Química Orgánica.

Para el análisis de la imagen de ciencia comunicada al presentar el tema estructura del benceno y aromaticidad se consideraron los siguientes aspectos:

- a) La presencia/ausencia de un enfoque histórico del tema.
- b) El tipo de historia que se incluye: Presencia de marcos conflictivos y/o controversias, distorsiones de los sucesos históricos.
- c) Los modos en que se presenta el avance y el desarrollo científicos, teniendo en cuenta los términos utilizados para informar sobre su rol y la validación del

conocimiento, es decir el cuarto nivel (N4) del lenguaje químico (Jacob, 2001, [Capítulo I, p. 11](#)).

- d) La forma en que se presenta la construcción del conocimiento como un trabajo colaborativo o como el logro de grandes genios.
- e) Los recursos discursivos como afirmaciones atribuidas (citas), hechos aceptados, o conocimiento tácito con el objeto de profundizar en el lenguaje utilizado.
- f) Los diferentes tipos de información gráfica y representaciones utilizadas en los textos y las razones que justifican el uso de determinadas fórmulas químicas.

En el caso de la reactividad del benceno, se tomaron en cuenta:

- a) La forma en que se presenta la experimentación en cuanto a la retórica empleada.
- b) Los términos utilizados para informar sobre el rol de la experimentación y la validación del conocimiento (N4 del lenguaje químico).
- c) La presencia de multiplicidad de voces en el discurso que dé cuenta de la ciencia como un trabajo colaborativo o como el logro de grandes genios.
- d) Los paratextos verbales y las razones que justifican su uso.
- e) Los paratextos gráficos y las razones que justifican su uso.

En todos los casos se transcriben citas textuales de las páginas analizadas, subrayando aquellas frases y/o términos que ilustran la dimensión analizada.

3. Resultados y Discusión.

a. La construcción realizada por los libros de texto del objeto de enseñanza.

i. Estructura del benceno y aromaticidad.

En las primeras ediciones analizadas (L1 a L6) la estructura del benceno se presentaba como un problema no resuelto:

"(...) el establecimiento de la constitución del anillo bencénico ha sido, en el transcurso de casi un siglo, uno de los problemas más discutidos de la Química orgánica y sigue todavía sin resolver en todos sus detalles." (L6, p. 125).

En estos libros, se introdujo el tema apuntando que a pesar de la riqueza de carbono que posee la constitución del benceno, que llevaría a pensar en un compuesto

insaturado, sus propiedades no coinciden con la de los compuestos insaturados. Este hecho fue considerado por ejemplo como *sorprendente* por L1 y llevó a indicar a L2 que:

“(…) los compuestos aromáticos, por lo que respecta a su estado de saturación, ocupan un lugar intermedio entre las combinaciones saturadas y las no saturadas.” (L2, p. 415).

En todos ellos, se explicó seguidamente la forma en que a partir del estudio de la cantidad isómeros mono y disustituídos los químicos llegaron a la conclusión que:

“En las innumerables investigaciones (…) la fórmula hexagonal siempre ha sido reconocida exacta; así, pues, la estructura del benceno queda explicada.” (L1, p. 339).

En L5 se agregó que el carácter cíclico fue confirmándose mediante algunos métodos químicos y también otros procedentes *del campo de la Física*, señalando que:

“(…) la espectroscopia con rayos X a sustancias del tipo del hexametilbenceno (Bragg, Lonsdale, 1922-1929) no sólo ha confirmado la presencia del anillo, sino que ha permitido también determinar con toda precisión las distancias interatómicas en la molécula.” (L5, p. 516).

Es en este libro, por lo tanto, que se mencionaron por primera vez los datos de longitudes de enlace carbono-carbono en el benceno, que se incluyeron en todos los libros de ediciones posteriores.

En estos libros más antiguos (L1-L6), la cuarta valencia del átomo de carbono se planteaba como un problema:

“Para resolver la última cuestión, la saturación de la cuarta valencia del átomo de carbono, se viene trabajando infructuosamente desde hace muchos años.” (L2, p. 417).

Es por eso que en los textos pueden encontrarse diferentes hipótesis que intentaban explicar la forma en que esta cuarta valencia se presentaba en el benceno: las de Kekulé de simples y dobles enlaces alternados y la oscilante, la de Thiele, la de Armstrong-Baeyer, la de Dewar, la de Claus y la de Ladenburg.

Mientras L1 defendía la hipótesis de Thiele, en L2 se señalaba que la teoría estructural no era capaz de resolver este problema:

“La fórmula de Kekulé, tal como ha sido modificada por Thiele, hasta la actualidad es la mejor.” (L1, p. 342).

“Como veremos, este problema no puede resolverse con los medios de la química estructural clásica.” (L2, p. 417).

Por su parte, en L3 y L4 se aceptaba, con reparos, la hipótesis oscilante:

“En el estado actual, mientras se renuncie a las suposiciones especiales, la fórmula que mejor responde a nuestros conocimientos para la formulación del benceno es la de KEKULÉ –con las modificaciones particulares que aceptó KEKULÉ de una oscilación en el sentido explicado en la página 2.” (La tipografía diferenciada está en el original, L3, p. 7).

En L2, L3 y L4 se utilizaban también las teorías de electrónicas de enlace de Lewis-Langmuir para explicar la estructura del benceno. Además, a partir de L2 comenzaron a aparecer los términos *mesomérico* y *resonante* y a evidenciarse los aportes de la mecánica cuántica en las explicaciones:

*“La estructura del benzol no se puede, pues, en principio, representar por una fórmula determinada; el benzol es un caso típico de sustancia **mesómera**.”* (El énfasis está en el original, L2, p. 419).

“E. HUECKEL ha intentado escudriñar la cuestión de las valencias del benceno con ayuda de consideraciones cuánticas teóricas (...) los cálculos matemáticos que aquí no podemos tratar, condujeron a HUECKEL al resultado de que normalmente el número seis, para estos electrones, puede condicionar un grupo «cerrado» de clase especial, con lo cual es posible aclarar la naturaleza del benceno.” (La tipografía diferenciada y las comillas están en el original, L3, p. 6).

*“En términos modernos, lo que Kekulé llamaba estado de oscilación dinámica entre las dos formas tiene su designación precisa bajo la expresión de **resonancia** (...). Ambas formas son absolutamente equivalentes y las transformación recíproca de una en otra no exige más que una redistribución de los electrones en el sistema plano sin que cambien su posición los centros atómicos.”* (El énfasis está en el original, L5, p. 522).

En la cita anterior de L5 se revelan los aportes de Pauling ([Capítulo II, p. 54](#)) quien se presentaba como parte de una tradición y asimilaba las hipótesis presentadas por Kekulé en la teoría de enlace de valencia. También se puede leer que la resonancia se presentaba como un equilibrio, al igual que lo hacen de L3 a L7.

En estos libros además, los experimentos de Levine y Cole, y de Wibaut ([Capítulo II, p. 57](#)) se proponían como *indicio* y no como prueba (L3) o como resultados *a favor* (L4) o *apoyando* (L5, L7) la conceptualización de la resonancia como un equilibrio.

Desde L8, la resonancia dejó de ser vista como un equilibrio y las estructuras ciclohexatriénicas propuestas por Kekulé, de ser consideradas como reales. Especialmente L9 y L18, haciendo un esfuerzo para explicar este concepto a sus lectores, incluyeron la analogía del rinoceronte propuesta por Wheland ([Capítulo II, p. 59](#)).

En la cita de L3 de la página anterior se hace explícita la mención a Hückel. Este libro fue el primero de la muestra que rescató los aportes de Hückel, pero no fue hasta L9 en que se incorporan definitivamente. De la misma manera, se incorporan las contribuciones de Coulson ([Capítulo II, pp. 60](#)) aplicadas a forma de secuenciar y explicar los diferentes aspectos concernientes a la estructura del benceno. La influencia de este científico, no obstante, comenzó a reflejarse en L7, libro en el que explícitamente se consideró cual por primera vez la llamada “*teoría orbital*” para interpretar la estructura del benceno:

“Debido a que el sistema es cíclico, cada orbital p se superpone a un orbital por cada lado, con deslocalización particularmente extensiva y consecuentemente con una alta energía de resonancia. La carga de nube del orbital π toma la forma de un par de rosquillas (...) y todos los seis enlaces del benceno son idénticos y de carácter único. El orbital mostrado acomoda únicamente dos electrones (principio de exclusión de Pauli); los otros cuatro se supone que ocupan dos orbitales π adicionales que rodean todos los seis núcleos, cada uno con un plano nodal perpendicular al plano del anillo, en adición al nodo primario coplanar con el anillo.” (L7, p. 1122).

A partir de L8, las exposiciones siguieron el esquema general propuesto por Coulson en su libro: comenzaron haciendo mención a Kekulé, continuaron con los aportes de la resonancia y finalizaron con el tratamiento de orbitales moleculares con diverso grado de extensión. Solamente en las últimas ediciones analizadas de libros escritos por Mc Murry (L14 y L17) no se aludió a Kekulé aunque el tema fue construido siguiendo la misma secuencia.

“La representación por resonancia del benceno es una extensión de la hipótesis de Kekulé. En una estructura de Kekulé, los enlaces sencillos C-C tendrían que ser más largos que los enlaces dobles. Los métodos espectroscópicos indican que el anillo del benceno es plano y que todos sus enlaces tienen la misma longitud (1,397 Å). Como el anillo es plano y todos los átomos están situados a la misma distancia, las dos estructuras de Kekulé sólo difieren en el posicionamiento de los electrones pi.

El benceno es un híbrido de resonancia de las dos estructuras de Kekulé. Esta representación implica que los electrones pi están deslocalizados (...)” (L15, p.680).

Además en L10, L11 y L15 se presentó a la teoría de orbitales moleculares, a semejanza de lo realizado por Coulson, como un método que permite una descripción más detallada o superior que la descripción de enlace de valencia:

“Si se toman en consideración sus orbitales de enlace se logra una descripción más detallada de la molécula de benceno.” (L10, p. 580).

“Después de haber visto la descripción del benceno con base en la resonancia, se verá ahora una descripción basada en los orbitales moleculares. La teoría de OM (orbitales moleculares) describe al benceno de un modo que, en muchos aspectos, es superior a la aproximación simple de la resonancia.” (L11, p. 510).

“La visualización del benceno como un híbrido de resonancia de dos estructuras de Kekulé no puede explicar por completo la estabilidad inusual del anillo aromático. Como se ha visto con otros sistemas conjugados, la teoría de orbitales moleculares proporciona la clave para entender la aromaticidad y predecir qué compuestos tendrán la estabilidad de un sistema aromático.” (L15, p. 683).

En los otros libros analizados las dos teorías aparecieron como formas complementarias o alternativas.

“Las descripciones del siglo XX acerca del enlace en el benceno incluyen dos importantes aproximaciones, los tratamientos por resonancia y por orbitales moleculares, que juntos proporcionan un cuadro bastante claro de la aromaticidad.” (L12, p. 374).

“Ya que hemos descrito la resonancia del benceno, veamos otra descripción alterna, la de los orbitales moleculares.” (L14, p. 504).

En L17, a pesar de indicar que la resonancia y los orbitales moleculares resultan *descripciones alternativas* del benceno, los engloba bajo el título *Estructura y estabilidad del benceno: teoría del orbital molecular*, lo que puede llevar al lector a

inferir que el enfoque de la teoría de enlace de valencia sobre el benceno es parte de la teoría de orbitales moleculares.

A medida que las páginas analizadas se fueron poblando de términos como *orbitales*, *hibridación*, *resonancia*, *deslocalización*, fue disminuyendo el espacio cedido al análisis de los isómeros y de las distintas hipótesis presentadas en el seno de la teoría estructural. En L8, L9 y L10 se presentaron diferentes isómeros que pudieran dar cuenta de la fórmula molecular aunque no fueran necesariamente hipótesis históricas. En L11 y L18 las propuestas de Ladenburg y Claus fueron parte de un ejercicio que se intercalara en el desarrollo del tema, en tanto en L16 para resaltar que a partir de la fórmula molecular C_6H_6 pueden escribirse varios isómero, incluyó un cuadro de texto en el que expresaba:

“¿Cuántos isómeros de C_6H_6 puede escribir? Un artículo en el ejemplar de marzo de 1994 de Journal of Chemical Education (pp. 222-224) afirma que hay varios cientos y presenta fórmulas estructurales para 25 de ellos.” (L16, 435).

En las ediciones más recientes (L8-L18) se pudieron reconocer las influencias de Pauling y principalmente las de Coulson tanto en los términos como en el espacio que se le dio a la explicación del benceno desde los aportes de la mecánica cuántica. Sin embargo, en ninguna de ellas fueron expresamente citados. Otro punto que revela su influencia fue el uso profuso de figuras y fórmulas para comunicar el conocimiento químico. Mientras que en las primeras ediciones aparecían las fórmulas correspondientes a las distintas hipótesis de estructura del benceno, en las últimas se utilizaron múltiples representaciones para el benceno (Kekulé, resonancia, Robinson, Coulson, modelos bolas y varillas, modelos de esferas sólidas *-spaced-filling*, mapa del potencial electrostático). En los todos los textos analizados se hicieron referencias explícitas sobre las fórmulas, pero muchas veces confundiendo la representación con la estructura que representa debido al carácter modélico que poseen.

“Fundándose en todas estas observaciones podemos hoy representar la estructura del benceno del modo siguiente: las dos formas posibles de la estructura del núcleo bencénico, según Kekulé, pueden transformarse, recíprocamente por el desplazamiento de los electrones del doble enlace a lo largo del ciclo.” (L6, p. 127).

Este punto se ampliará al analizar la naturaleza de la ciencia comunicada, sin embargo, no puede pasar desapercibido el corrimiento del eje del problema original sobre la estructura del benceno al actual *problema sobre la representación del benceno* (L8, L10-L17), tal vez debido a la exigencia de univocidad impuesta al lenguaje científico (Schumer, 1998). En este sentido algunos autores tomaron posición sobre la *mejor fórmula para representar* al benceno, así como en las ediciones más antiguas optaba por la *mejor estructura*:

“Este símbolo (el círculo, haciendo referencia a la fórmula propuesta por Robinson) se usará en este libro para designar los orbitales π de los sistemas aromáticos, excepto en unos pocos casos en los que la fórmula de Kekulé es particularmente adecuada.” (L8, p. 544).

“Por razones prácticas, representaremos el anillo bencénico por medio de un hexágono regular con un círculo inscrito” (L10, p. 584).

“En este texto usaremos las representaciones de Kekulé y de Robinson. El símbolo de Robinson del círculo en el hexágono ahorra tiempo, mientras que las fórmulas de Kekulé son mejores para contar y seguir la pista de los electrones, particularmente cuando estudiamos las reacciones químicas del benceno y derivados.” (L12, p. 374).

“El compuesto base de esta familia es el benceno, una molécula que es difícil describir por medio de representaciones de enlace valencia con pares de electrones localizados entre átomos adyacentes.” (L13, p. 64).

“A veces los químicos representan las dos formas resonantes del benceno utilizando un círculo para indicar la equivalencia de los enlaces carbono-carbono, sin embargo, este tipo de representación debe utilizarse con cuidado debido a que no indica el número de electrones π en el anillo (¿Cuántos electrones representa un círculo?). En este texto, el benceno y otros compuestos aromáticos se representarán por una estructura sencilla de enlace-línea. De esta manera seremos capaces de seguir contando los electrones π pero debemos estar conscientes de las limitaciones de estas representaciones” (L17, pp. 522).

Además, de los enunciados hasta aquí, también existieron cambios en el tratamiento dado a la estabilidad y el carácter aromático del benceno en las distintas ediciones analizadas. Con respecto al primero de los aspectos, en L1 no fue mencionado y ya en L2 se indicó que:

“Desde el punto de vista energético, la estabilidad del bencol viene expresada en que el calor de formación es unas 30 kcal. mayor que el calculado para una fórmula con tres dobles enlaces.” (L2, p. 419).

Sin embargo, la estabilidad comenzó a relacionarse explícitamente con la reactividad y el carácter aromático en L5 citando la investigación realizada por Pauling:

“La estabilidad termodinámica del benceno, que vale tanto como escaso contenido en energía, es causa de un orden bajo de reactividad, atributo diferencial del carácter aromático. (...) Cálculos de mecánica cuántica basados en datos termoquímicos indican que la molécula del benceno es más estable como consecuencia de la energía de resonancia, en 36-39 Kg-cal. por mol (Pauling, 1933).” (L5, pp. 522-523).

Además en este libro también empezó a señalarse como evidencia de la estabilidad la medida de los calores de hidrogenación:

“Determinando los calores de hidrogenación puede adquirirse una exacta medida del contenido en energía del benceno, comparado con sus hidroderivados no bencenoides (Kistiakowsky, 1936).” (L5, p. 522).

Solamente en L10 se hizo referencia también a los calores de combustión como medida de la estabilidad:

“También el calor de combustión del benceno es menor, aproximadamente, en la misma cantidad, que el estimado.” (L10, p. 580).

Con excepción de L9 y L18, el tratamiento de la estabilidad se realizó conjuntamente con la resonancia, para introducirla como otra de las evidencias que llevan a pensar en una estructura diferente para los compuestos aromáticos (L5, L7, L10, L14, L17), o después para señalar la forma en que la conjugación cíclica conduce a una mayor estabilización (L12, L13, L15, L16). Tanto en L9, como en L18, el tema fue introducido luego de presentar la descripción del benceno mediante la teoría de orbitales moleculares. Particularmente en L18, la autora en el capítulo en el que desarrolla las características de los compuestos con electrones deslocalizados también hace lo propio con lo correspondiente a la energía de deslocalización o de resonancia, pero particularmente la estabilidad del benceno la incluye en un capítulo diferente antes de la explicación de las reacciones de este compuesto.

En tanto, el hecho de que la estabilidad fuera entendida como una característica de los compuestos aromáticos y no solamente de la conjugación cíclica es algo que se empezó a evidenciar en los libros a partir de L9.

“La conjugación cíclica, necesaria para la aromaticidad, no es suficiente.” (El énfasis está en el original, L12, p. 394).

“Se pueden ver otros indicios de que la aromaticidad no es un simple efecto de la conjugación en la diferente estabilidad del benceno y los hidrocarburos cíclicos que contienen cuatro y ocho unidades CH, respectivamente.” (L13, p. 68).

De hecho, los libros de ediciones anteriores, justificaban la diferencia de estabilidad entre el benceno y el ciclooctatetraeno por las características especiales de las uniones en el benceno (L1, L2), o por la geometría no planar del ciclooctatetraeno, algo que podía hipotetizarse mediante un pensamiento analógico (L5) o evidenciarse a partir de datos experimentales (L7, L8):

“Recientemente, Willstätter ha preparado el ciclo-octatetraeno, el que, según Thiele, no debería también contener más que dobles uniones inactivas. Sin embargo, este compuesto tiene un carácter absolutamente diferente del benceno, ya que resulta ser intensamente no saturado.

Esto ha dado lugar a una nueva fórmula con uniones centrales, fórmula establecida por Baeyer” (L1, p. 341).

“(…) en analogía con los hidrocarburos y con las cetonas saturadas de grandes anillos, el ciclo-octatetraeno tiene una configuración plegada exenta de tensión. Pueden imaginarse estructuras plegadas en sentidos opuestos, no planas, que podrían compararse a las dos formas bencénicas de Kekulé; pero la transformación de una en la otra exige el movimiento de ciertos átomos de carbono de un lado a otro del plano determinado por la parte media de la molécula. No debe perderse de vista que la resonancia sólo puede existir cuando la interconversión de las diferentes formas no implica movimientos de los centros atómicos, sino simplemente desplazamiento de electrones. Por ello, el ciclo-octatetraeno se considera incapaz de estabilizarse mediante resonancia.” (L5, p 524).

“El ciclooctatetraeno carece de carácter aromático debido a que el anillo no está en un solo plano, sino que está plegado y por lo tanto no es capaz de estabilizarse por resonancia. Los datos obtenidos por rayos X, las mediciones de difracción de electrones y los datos de susceptibilidad diamagnética indican la presencia de enlaces dobles y sencillos alternados, de longitudes de 1,33 Å y 1,46 Å, respectivamente, dispuestos en una estructura tridimensional (...)” (L7, p. 1121).

Una de las causas de este cambio en cuanto al tratamiento de la estabilidad de los compuestos aromáticos, puede atribuirse a la inclusión de los aportes de Hückel, específicamente su regla y la explicación mediante el diagrama energético de orbitales moleculares de enlace y antienlace (esto último no se encontró en L10 y L13). Concomitantemente, los libros comenzaron a poblarse de los diagramas y los orbitales moleculares del benceno (Figura III-2). Además, se sumaron al estudio del benceno y el ciclooctatetraeno, la aromaticidad de otros anulenos, de iones, de heterociclos y de hidrocarburos con anillos fusionados.

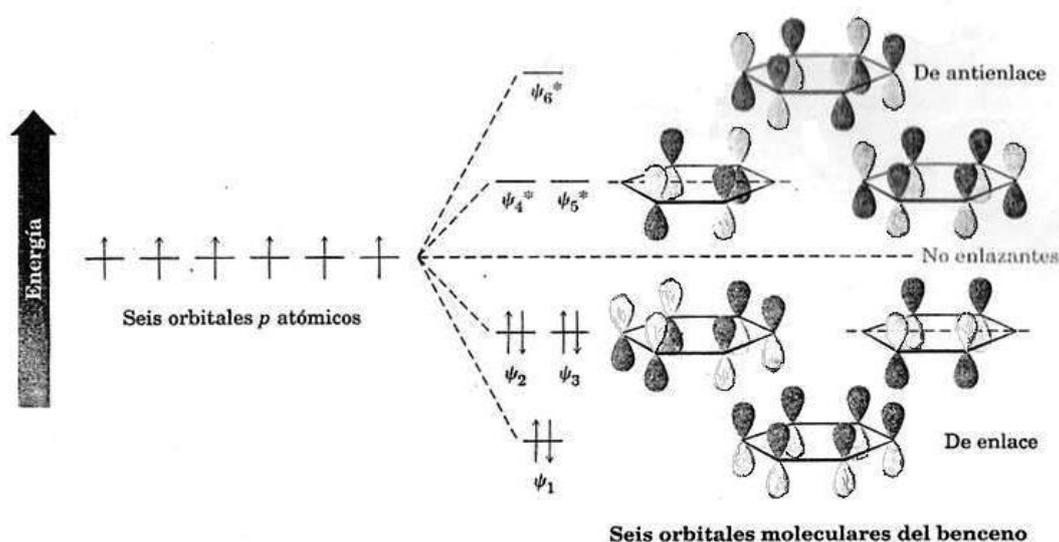


Figura III-2. Diagrama energético de orbitales moleculares del benceno (L14, p. 505).

Con respecto al concepto de aromaticidad, también fue cambiando, siendo definida inicialmente con criterios puramente químicos (L1). Paulatinamente se fueron incorporando los aportes de las teorías electrónicas y la idea de sexteto aromático, por ejemplo en L4 se puede leer:

"(...) la Química aromática vino a ser la Química del benzol, en el más amplio sentido para ser colocadas hoy día al lado del benzol todas las combinaciones carbocíclicas con más o menos carácter bencénico." (L4, p. 428).

*"Desde el punto de vista de la mecánica ondulatoria, un ciclo en el que además de los pares de electrones necesarios para el enlace simple de los átomos de carbono hay precisamente otros **seis** electrones para la unión de los átomos de carbono cíclicos, es un agrupamiento preferido y más pobre en energía. Este estado especial es el que encontramos en el 'carácter aromático'."* (El énfasis está en el original, L4, p. 436).

En L5 pudo notarse la influencia de Pauling y la teoría de enlace de valencia. Luego, coherentemente, a partir de la inclusión de la teoría de orbitales moleculares para la descripción de la estructura del benceno, comenzó a evidenciarse también su presencia en la definición de aromaticidad, junto con los criterios químicos y termodinámicos.

“Desde el punto de vista mecanocuántico, un sistema aromático es aquel que contiene una capa cerrada de electrones π ; por consiguiente, es un sistema π molecular que corresponde a la configuración de los gases nobles en los sistemas atómicos. El químico orgánico, sin embargo, emplea con frecuencia el término aromático para indicar sistemas análogos al benceno, esto es, inertes químicamente de modo que para que el término no sea ambiguo debe emplearse siempre en el contexto apropiado.” (L9, p. 341).

“El hecho de que el benceno tenga tanta estabilidad es comprensible por la regla de Hückel (...)” (L9, p. 343).

*“Los **compuestos aromáticos** son el benceno y aquellas sustancias semejantes en su comportamiento químico. Las propiedades aromáticas son las que distinguen al benceno de los hidrocarburos alifáticos.”* (El énfasis está en el original, L10, p. 574).

*“Estas 36 kcal de energía de resonancia son las responsables del conjunto de propiedades nuevas que llamamos **propiedades aromáticas**.”* (El énfasis está en el original, L10, p. 581).

*“Desde un punto de vista teórico, para que una sustancia sea aromática, su molécula debe tener **nubes cíclicas de electrones π deslocalizados, encima y debajo del plano de ella**, además **estas nubes π deben contener un total de $(4n + 2)$ electrones π** , esto significa que no basta la deslocalización para que resulte la estabilidad particular que caracteriza a un compuesto aromático. Debe haber un número específico de electrones π : 2 ó 6, ó 10, etc. Este requisito llamado **regla del $4n + 2$ o regla de Hückel** (por Erich Hückel, del Instituto de Física Teórica, de Stuttgart), se basa en la mecánica cuántica, y tiene que ver con el llenado de los diversos orbitales que conforman la nube π (Sec. 33.6). Los hechos apoyan firmemente esta regla.”* (El énfasis está en el original, L10, p. 585).

A finales del siglo XX y principios del XXI, los libros comenzaron a exhibir a modo de resumen las características de los compuestos aromáticos. Más recientemente, a partir de L14 comenzaron a diferenciarse a los compuestos en aromáticos, no aromáticos y antiaromáticos.

*“Revisemos ahora lo que se ha visto acerca del benceno y, por extensión acerca de otras moléculas aromáticas del tipo del benceno (**bencenoides**). El benceno:*

- 1. Es una molécula conjugada monocíclica con fórmula C_6H_6 .*

2. Tiene estabilidad poco común; su calor de hidrogenación es 36 kcal/mol menor de lo esperado para un trieno conjugado cíclico.
3. Es una molécula simétrica planar hexagonal. Todos los ángulos de enlace C-C-C son de 120°, y todos los enlaces tienen longitud de 1,39 Å.
4. Experimenta reacciones de sustitución en las que se retiene la conjugación cíclica, en vez de reacciones de adición que podrían destruir la conjugación.
5. Puede describirse en términos de la teoría de la resonancia como un híbrido cuya estructura es intermedia entre dos estructuras de Kekulé.

Estos hechos en conjunto constituyen una descripción del benceno y de otras moléculas aromáticas, pero no son suficientes. Algo falta para tener una descripción completa de la aromaticidad. Según cálculos teóricos realizados por el físico alemán Erich Hückel en 1931, una molécula será aromática sólo si tiene un sistema de conjugación monocíclico planar, con un orbital p en cada átomo, **y sólo si el sistema orbital p contiene $4n + 2$ electrones π** , donde n es un entero ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)” (El énfasis está en el original, L11, p. 512).

“Los compuestos aromáticos son aquellos que poseen las siguientes características:

1. Estructura cíclica, conteniendo enlaces π conjugados.
2. Cada átomo del anillo tiene un orbital p no hibridado (los átomos del anillo generalmente tienen hibridación sp^2 , ocasionalmente hibridación sp).
3. Los orbitales p no hibridados se solapan para formar un anillo continuo de orbitales paralelos. En la mayoría de los casos, la estructura ha de ser plana (o casi plana) para que se produzca un solapamiento efectivo.
4. La deslocalización de los electrones π en el anillo deben **disminuir** la energía electrónica.

Un compuesto **antiaromático** es aquel que sigue las tres primeras características, pero la deslocalización de los electrones π en el anillo **augmenta** la energía electrónica.” (L15., p 688).

“Para considerarse aromático, un compuesto debe cumplir los dos criterios siguientes:

1. Debe tener una nube cíclica ininterrumpida de electrones π (llamada nube π) arriba y abajo del plano de la molécula. Con algo más de detalle lo anterior significa que:

Para que la nube π sea cíclica, la molécula debe ser cíclica.

Para que la nube π sea ininterrumpida, todo átomo del anillo debe contar con un orbital p .

Para que se forme la nube π , cada orbital p debe traslaparse con los orbitales p colaterales. Por consiguiente, la molécula debe ser plana.

2. La nube π debe contener una cantidad impar de pares de electrones π .” (L18, p. 642).

Por lo tanto, la definición de aromaticidad en los libros posteriores a L9 se basa principalmente en criterios estructurales o geométricos, energéticos y de reactividad, y no así en criterios magnéticos. Se priorizan estos criterios a pesar de que se ha

documentado que las propiedades magnéticas asociadas a la corriente del anillo están estrechamente relacionadas con la deslocalización electrónica característica de este tipo de compuestos (Cyrański y otros, 2002, Carey y Sundberg, 2007). Incluso, no en todos los libros analizados se mencionó esta característica, y cuando se lo hizo (L9, L11, L14, L15, L17) fue para dar cuenta de las particularidades en los espectros de resonancia magnética nuclear.

Por último, cabe señalar que a partir de L11 los libros comenzaron a incluir en su exposición algunos aspectos que ayudan a contextualizar al tema y a destacar su importancia, incluso en L17 se incluye un apartado que responde a la pregunta: “¿Por qué este capítulo?”. Entre los aspectos enunciados se encontraron:

- datos sobre la toxicidad del benceno y los benzopirenos,
- datos sobre la importancia que tienen estos compuestos en la industria (plásticos, farmacéutica),
- cuadros de texto en donde se desarrollan temas como:
 - Alótropos del carbono y nanotubos.
 - Aspirina y otros medicamentos antiinflamatorios no esteroideos e inhibidores de la COX-2.
 - Las bolas bucky y su aplicación en el tratamiento contra el SIDA.

ii. Sustitución electrofílica aromática.

Como se indicó en el apartado anterior, todos los libros analizados indicaron como característica de los compuestos aromáticos su reactividad distintiva. Al comenzar la explicación de la reacción de sustitución característica de estos compuestos, algunos de ellos (L8, L10, L11, L13, L14, L15, L17) relacionaron la estructura del compuesto con su reactividad. En L17, si bien se enunció en un apartado titulado “¿Por qué este capítulo?” que en dicho capítulo se desarrollaría “la relación entre la estructura aromática y la reactividad” no existió referencia explícita a lo que implica dicha relación. Es de destacar, además, esta relación solamente fue planteada por los libros en los que la estructura del benceno fue descrita mediante la teoría de orbitales moleculares (L8-L18).

“El núcleo de seis átomos de carbono del benceno, está tan estabilizado por resonancia, que permanece intacto en muchas transformaciones químicas, pero los átomos de hidrógeno son fácilmente reemplazados en reacciones de sustitución electrofílica.” (L8, p. 551).

“Hemos visto que las reacciones características del benceno implican sustitución, en las que se conserva el sistema anular estabilizado por resonancia. ¿Qué tipos de reactivos permiten esta sustitución? ¿Cuál es el mecanismo de estas sustituciones?

Encima y debajo del plano del anillo bencénico tenemos una nube electrónica π . Debido a la resonancia, estos electrones π se ven más involucrados en mantener núcleos de carbono unidos que los electrones π de un doble enlace carbono-carbono. Aún así, y en comparación con los electrones σ , estos electrones π se hallan relativamente sueltos y están disponibles para un reactivo que busca electrones.” (L10, p. 594).

“Un anillo de benceno, con seis electrones π en un sistema conjugado cíclico, es un sitio de densidad electrónica. Más aún, los electrones π accesibles estéricamente al ataque de los reactivos debido a su localización en la nube circular arriba y abajo del plano del anillo. Así el benceno actúa como un donador de electrones (un nucleófilo) en la mayor parte de su química; la mayoría de las reacciones del benceno se realizan con aceptores de electrones (electrófilos).” (L11, pp. 533-534).

“La nube π de un anillo aromático, al igual que la de un doble enlace carbono-carbono, hace de él un blanco potencial para los electrófilos. Sin embargo, en las moléculas aromáticas el ataque electrofílico sobre los alquenos conduce en general a productos de adición. Esta diferencia de reactividad se debe a la importancia energética de la aromaticidad en los compuestos conjugados cíclicos planos que contienen $4n + 2$ electrones.” (L13, p. 542).

“Al igual que los alquenos, el benceno tiene nubes de electrones π por encima y por debajo de sus enlaces sigma. A pesar de que los electrones π del benceno se encuentran en un sistema aromático estable, están disponibles para atacar a un electrófilo fuerte (...)” (L15, p. 722).

Con respecto al mecanismo de reacción, entre L3 y L9 existió un cambio gradual tanto en su conceptualización y en las fórmulas utilizadas para representarlo, como en la importancia dada a la experimentación para dilucidarlo. Este último aspecto se desarrollará en extenso más adelante al analizar la naturaleza de la ciencia subyacente.

En L3 se adhería al mecanismo propuesto por Armstrong en 1887 ([Capítulo II, pp. 77](#)) señalando que las reacciones de sustitución (Figura III-3) podían interpretarse:

“(…) por la suposición que el proceso primario es una reacción de adición a la cual sigue inmediatamente una reacción de separación.” (L3, p.10).

Consecuentemente, se abogaba por la inexistencia de una diferencia esencial entre compuestos aromáticos y alifáticos.

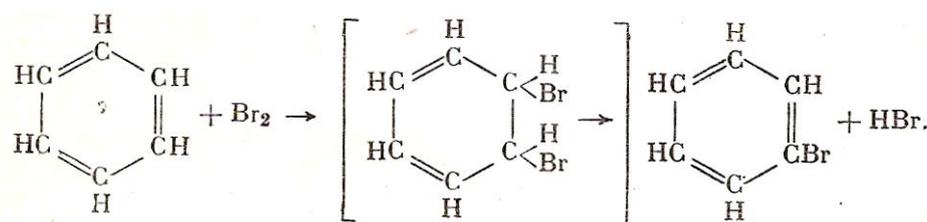


Figura III-3. Esquema de la reacción de sustitución presentado en L3 (p. 10).

En L4 comenzó a aparecer la idea de un mecanismo con un intermediario carbocatiónico (Figura III-4). En tipografía menor se presenta el “no tan sencillo” mecanismo de las reacciones de halogenación, las cuales se debían realizar con lo que hoy se conoce como catalizador y en ese momento se llamaba transportador:

“En determinados casos parece preceder a la sustitución reacciones de adición. Este es el caso, por ejemplo, según P. Pfiffer y Wizinger, cuando el bencol y sus derivados se halogenan en presencia de transportadores de halógeno (por ejemplo SbCl_3); se forman entonces como productos intermedios ‘halogenosales’ en las que un átomo de carbono del bencol viene a ser portador de la carga positiva del catión. Como producto de descomposición de la ‘halogenosal’ inestable, aparece el derivado del bencol sustituido en el núcleo por halógeno.” (L4, pp. 444-445).

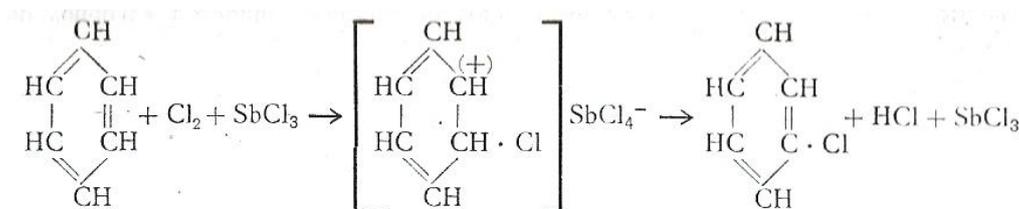


Figura III-4. Mecanismo de sustitución con formación una halogenosal intermedia (L4, p. 445).

En tanto, uno de los autores de L5, Louis Fieser, quien fuera tutor de Charles Price (Honey, 2002) argumentaba a favor carbocatión intermediario de la misma manera que su discípulo ([Capítulo II, p. 84](#)). Lo hacía describiendo sus trabajos sobre el fenantreno y teniendo en cuenta la naturaleza electrofílica de los reactivos.

“Todos los hechos conocidos están de acuerdo con el concepto de que el grupo que se introduce es positivo, ávido de electrones, y es repelido por un átomo fundamental polarizado positivamente. Como este átomo también atrae electrones, induce un

desplazamiento electrónico general hacia él, a expensas de los átomos de carbono del anillo.” (L5, pp. 563-664).

En L5 y L6, además, se evidencia el vocabulario introducido por Lapworth y Robinson con el que se clasificaban a los reactivos como *cationoides* (electrófilos) y *anionoides* (nucleófilos). En L6, además, se planteó el intermediario carbocatiónico por analogía a los alquenos y teniendo en cuenta la naturaleza química del benceno.

*“No obstante la semejanza formal, el mecanismo de las reacciones de sustitución en el núcleo bencénico se aparta fundamentalmente del de las reacciones de sustitución en las parafinas y está en estrecha relación con el de sustitución y adición en las olefinas. En todas estas reacciones de sustitución el núcleo bencénico se comporta, como el doble enlace olefínico, de modo análogo al amoníaco, es decir, que como éste, entra en reacción primaria con un par de electrones no compartidos (como anión carbeniato), según discutiremos más adelante (...). Por eso se habla de **reacciones de sustitución anionioide del núcleo benceno**” (El énfasis está en el original. L6, p. 138).*

En tanto, L7 es el primer libro que denominó a la reacción como *sustitución electrofílica* y planteó por primera vez un mecanismo en dos pasos (Figura III-5), tal como fuera postulado en 1950 por Hughes, Ingold y Reed ([Capítulo II, p. 87](#)).

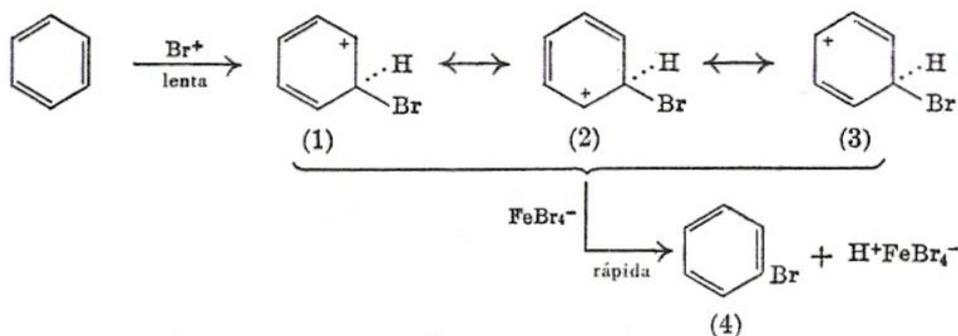


Figura III-5. Mecanismo de reacción presentado por L7 (p. 1127).

En dicho mecanismo y tal como puede observarse en la figura anterior, el llamado *cación intermedio* fue expresado como híbrido, utilizando flechas de resonancia. Además, en el texto se hacen aclaraciones estereoquímicas, diciendo que el electrófilo (Br^+) puede atacar “desde el frente (o desde atrás) del plano del anillo aromático”, y consistentemente el híbrido intermedio fue formulado con un carbono tetraédrico sp^3 .

Además en L7 se destacó la terminología utilizada para referirse al intermediario de reacción:

“El catión híbrido (1-3, de la Figura III-5) se denomina ión aronio (...) y el complejo que se forma entre el ion aronio y el anión recibe el nombre de complejo σ , ya que el sustituyente que se introduce y el átomo de hidrógeno están unidos al carbono por enlaces σ . En una revisión del tema (1956), Zollinger hace destacar el hecho de que este complejo σ es un compuesto intermediario y no un estado de transición.” (L7, p. 1127).

También, se mencionó al complejo π aunque no se explicó su significado:

“(...) no parece probable que los complejos π desempeñen ningún papel importante en sustitución aromática electrofílica.” (L7, p. 1130).

En tanto, en L8 se le asigna al complejo π el papel de estado de transición, en una nota al pie se señaló que:

“En la formación del bencenonitronio, parece probable que el ion $[\text{NO}_2]^+$ se aproxima al benceno por uno de los lados, llevando de este modo a los dos reactivos en esta primera etapa de reacción, a un estado de transición llamado complejo π . Esto es seguido de la formación de un complejo σ . Luego el grupo nitro se desplaza hacia el plano del anillo desplazando gradualmente al ion hidrógeno y conduciendo eventualmente a la formación de nitrobenceno.” (L8, p. 555).

Sin embargo, no queda claro si el complejo σ es presentado en L8 como un intermediario o un estado de transición, ya que al plantear la orientación de un segundo sustituyente en un derivado monosustituido se dijo que:

“Cuando un agente electrofílico como el ion positivo nitronio se aproxima, por ejemplo, a una molécula de fenol, el grupo nitro puede verosímilmente atacar la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo. En cada uno de estos casos, las principales estructuras contribuyentes de los iones de transición, pueden indicarse por las siguientes fórmulas: (...)” (L8, p. 561).

El uso de la expresión *iones de transición* puede hacer pensar al lector que se está hablando de un estado de transición y no de un intermediario de reacción. Asimismo, L8 comenzó a utilizar una estrategia para presentar el tema que será compartida por todas las ediciones posteriores. Empezó a explicarse el mecanismo mediante la comparación con la adición electrofílica sobre alquenos. Además, se mencionó la necesidad de un electrófilo más fuerte que para la reacción con los alquenos de modo que los compuestos aromáticos pudieran reaccionar.

“Aunque las ligaduras del benceno tienen alguna semejanza con las del etileno, la molécula está tan altamente estabilizada por resonancia, que en contraste con el

comportamiento de los alquenos, un agente electrofílico como el ion hidronio de una solución diluida de un ácido, no tiene ningún efecto sobre el núcleo aromático. Sin embargo, un agente electrofílico fuerte como el ion positivo nitronio atrae electrones con tal intensidad que el mismo se une a uno de los átomos de carbono.” (L8, pp. 554-555).

Recién en L9, apareció claramente un mecanismo de reacción en dos etapas con un intermediario carbocatiónico. Al igual que para el caso de la estructura del benceno, el mecanismo presentado por este libro resultó ser esencialmente el mismo al incluido en todas ediciones siguientes. En sus páginas, no se mencionó al complejo π , se recurrió por primera vez a las flechas curvas para señalar el movimiento electrónico (Figura III-6.a) y se incluyeron diagramas energéticos (Figura III-6.b).

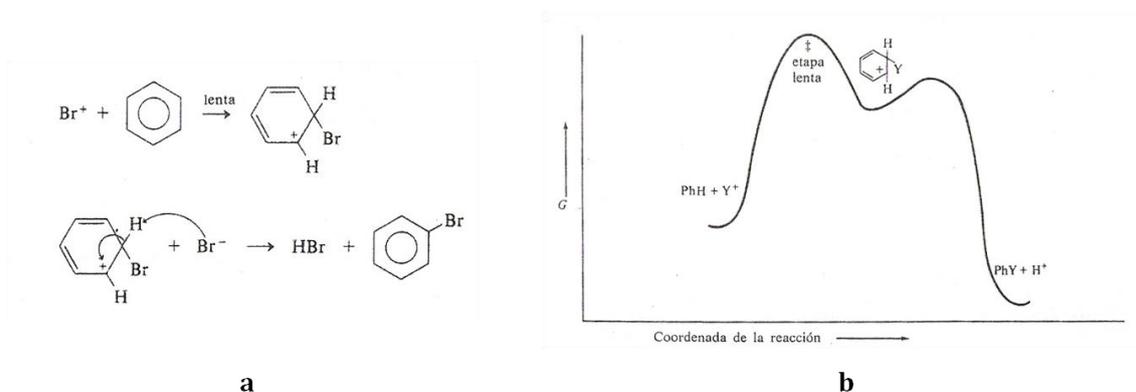


Figura III-6. a. Mecanismo de la sustitución aromática electrófila (L9, p. 497). b. Diagrama energético para la sustitución electrofílica del benceno (L9, p. 494).

También se señaló, comparando los diagramas energéticos, que la reacción de sustitución se produce porque es energéticamente más favorable que la adición electrofílica debido a la energía de resonancia.

*“El benceno posee una gran energía de estabilización, debida a la resonancia, que está ausente en el etileno. De aquí que mientras un electrófilo fuerte, como el Br^+ , atacará a ambos adicionándose a los electrones π , que en estos casos actúan como bases de Lewis, el resto de la reacción será diferente en cada uno. Con el etileno tiene lugar una reacción de adición en la que el ion bromuro ataca al otro carbono primitivamente etilénico. Con el benceno, y a causa de la energía de resonancia del anillo aromático, el intermedio de Wheland prefiere que el ion bromuro extraiga un protón del carbono al que se había unido el bromo, de manera que el benceno experimenta una **reacción de sustitución electrófila** en vez de una reacción de adición electrófila.” (El énfasis está en el original, L9, p. 496).*

Tres aspectos de la cita anterior merecen un comentario especial:

- 1) La denominación como *intermediario de Wheland* aunque lo que fuera propuesto por este científico haya sido un posible estado de transición ([Capítulo II, p. 86](#)).
- 2) El uso de un lenguaje antropomórfico (Treagust, Chittleborough y Mamiala, 2003), con el cual se dota de voluntad a las especies o compuestos químicos. Al enunciar que “*el intermedio de Wheland prefiere*” se le atribuye a esta especie poder de decisión. Esta característica del discurso se repitió en otros pasajes analizados.
- 3) El sustrato y/o el intermediario adquieren un rol protagónico, y congruentemente, se pudo leer que eran atacados por electrófilos (*un electrófilo fuerte, como el Br⁺, atacará a ambos adicionándose a los electrones pi*) y nucleófilos (*el ion bromuro ataca al otro carbono primitivamente etilénico*).

En lo referente al primero de los aspectos, la denominación del intermediario como *de Wheland* no se encontró en los otros libros analizados.

Con respecto al segundo de los aspectos resaltados, si bien sobre el mismo se profundizará en el apartado sobre la naturaleza de la ciencia, cabe mencionar que dicha estrategia también fue utilizada por L10, y no se encontró en los libros de ediciones posteriores.

En cuanto al tercero de los puntos, el lenguaje empleado para describir al mecanismo de reacción difiere en los distintos libros:

- Mientras que en L9 se planteaban ataques a un protagonista central, en las dos primeras ediciones escritas por Mc Murry analizadas (L11 y L14) y en L15 se hizo hincapié en el ataque nucleofílico. Se recurrió entonces a términos que expresaron lo simbolizado por las flechas curvas, es decir, el movimiento electrónico.

“La molécula de bromo complejada es atacada entonces por el sistema de electrones pi del anillo de benceno, nucleófilo, es un paso lento limitante de la velocidad, para formar un carbocatión no aromático intermediario.” (L11, p. 535).

Consecuentemente, en estos libros no se estarían planteando colisiones entre moléculas con una orientación y energía determinadas para producir un cambio

químico, sino que se estaría presentando una imagen por lo menos limitada del mecanismo de reacción.

- En cambio, en la última edición de Mc Murry (L17), así como en L10, L12, L13, L16 y L18, se presentó una reacción entre dos especies químicas un nucleófilo y un electrófilo que interaccionan y reaccionan entres sí.

*“Aunque los electrones π de un compuesto aromático como el benceno, están deslocalizados, de todos modos están disponibles para reaccionar con un electrófilo, al igual que los electrones π de un alqueno (...). La adición de un electrófilo al benceno da por resultado un catión en el cual los electrones también están deslocalizados y que se conoce como **catión pentadienílico** o **ion arenio**.”* (El énfasis está en el original, L13, pp. 542-543).

“El primer paso en la reacción de los reactivos electrofílicos con el benceno es similar. Un electrófilo acepta un par de electrones del sistema π del benceno para formar un carbocatión.” (L16, p. 484).

“La molécula polarizada de Br_2 reacciona con el anillo de benceno nucleofílico para producir un carbocatión no aromático intermediario que es doblemente alílico (...), y que tiene tres formas resonantes.” (L17, p. 548).

“La nube de electrones π arriba y abajo del plano del anillo determina que el benceno sea un nucleófilo; por consiguiente, reaccionará con un electrófilo (Y^+). Cuando un electrófilo se une a un anillo de benceno se forma un carbocatión intermediario.” (L18, p. 653).

En lo relativo a los distintos tipos de sustituciones que puede sufrir el anillo bencénico, en la secuenciación del tema, los mismos fueron incluidos tanto antes (L5, L7, L8), como después (L3, L6, L9, L13, L15) o incluso fueron mencionados antes y desarrollados en profundidad después (L10, L11, L12, L14, L12, L16, L17, L18) de presentar el mecanismo general de reacción de la reacción. Las reacciones descritas con mayor o menor detalle fueron las de nitración, sulfonación, halogenación y Friedel–Crafts. En los libros posteriores a L9, se incluyeron también algunas otras como la protonación (L10), y la hidroxilación (L17).

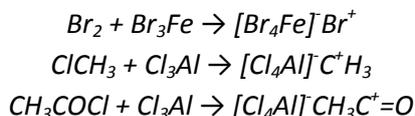
Desde L3, se hizo referencia a la necesidad de catalizadores en la halogenación (transportadores). También, se indicaba que su función era estimular la adición del halógeno y la separación del hidrácido. Su uso, sin embargo, no estaba tan claro para el caso de las reacciones de Friedel y Crafts.

“Sustituciones claras solamente se realizan en presencia de transportadores de halógenos ($AlBr_3$; $FeBr_3$, entre otros). Esto puede interpretarse suponiendo que los productos de adición primeramente formados por la acción de estos transportadores, se transforman por separación de hidrácido, en productos de sustitución (...)” (L3, p. 12).

En L5 se presentó una clasificación que si bien no vuelve a plantearse posteriormente pone de manifiesto algunas diferencias importantes en los ejemplos estudiados, dividiendo a las reacciones como *normales* entre las que se incluía a la nitración y la halogenación (irreversibles y no sujetas a influencias de la temperatura o efectos estéricos) o *anormales*, la sulfonación y las reacciones de Friedel–Crafts (reversibles y sujetas a influencias de temperatura o efectos estéricos).

A partir de L7 se empezó a presentar la forma en que se generan las especies activas o las llamadas por los autores de este libro (Fieser y Fieser) como *“electrófilos cationoides”*.

“En las tres reacciones el catalizador se combina con el reactivo para formar un electrófilo cationoide, que es el que ataca al hidrocarburo:



En la nitración, el agente nitrante activo es el ion nitronio, NO_2^+ (Ingold y Hughes).” (L7, p. 1125).

Acerca de las limitaciones de las reacciones de Friedel–Crafts, si bien se desarrollaron en todos los libros posteriores a L9, solamente se las denominó de esta forma y se las puntualizó en los libros escritos por Mc Murry (L11, L14 y L17) y por Carey (L12 y L 16).

Seguidamente, al desarrollo de los temas discutidos anteriormente (relación estructura y reactividad, mecanismo de la sustitución electrofílica aromática y tipos de sustitución electrofílica aromática), la mayoría de libros analizados continuaron justificando el comportamiento de un derivado monosustituido del benceno frente a una nueva sustitución (sólo L5 culmina con el tratamiento del mecanismo de la reacción).

Mientras que en las páginas de L3, y en menor medida en L4, se incluyeron reglas surgidas en la Química Orgánica clásica conjuntamente con los aportes de Lapworth, Robinson (Figura III-7, [Capítulo II, p. 80](#)), a partir de L5 y principalmente en L7 comenzó

a recurrirse gradualmente al efecto resonante (Figura III-8) y a la hiperconjugación (Figura III-9) en el sustrato para dar cuenta de la reactividad (clasificando a sustituyentes como *activantes* y *desactivantes*) y orientación distintivas.

“Se ve claramente en la fórmula I dada anteriormente (Figura III-7), que en las posiciones *o*- y *p*- de los sustituyentes electronegativos existe una condensación electrónica, y por eso estos átomos de carbono poseen un carácter polar fuertemente negativo. En ellos, según enseña la experiencia, se produce más fácilmente la adición de moléculas cationoides sustituyentes.” (L3, p. 29).

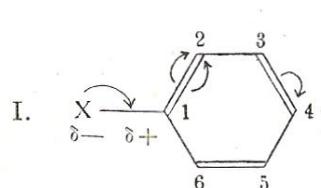


Figura III-7. Representación del desplazamiento electrónico para un compuesto unido a un ligando X electronegativo (L3, p. 27).

“El efecto inductor que se deduce de los momentos dipolares explica bien la influencia activadora o desactivadora de los distintos grupos, es decir, el hecho de que faciliten o dificulten la entrada de nuevos sustituyentes, pero no explica la orientación de los mismos. Incluso hay cierta contradicción en la circunstancia de que la mayoría de los grupos atrayentes de electrones dirigen a meta, mientras que los halógenos, de la misma manera que los radicales repelentes de electrones, dirigen a orto y a para. (...) El influjo dirigente a orto y a para del átomo de halógeno puede interpretarse también como consecuencia del efecto de resonancia.” (L5, pp. 565-566).

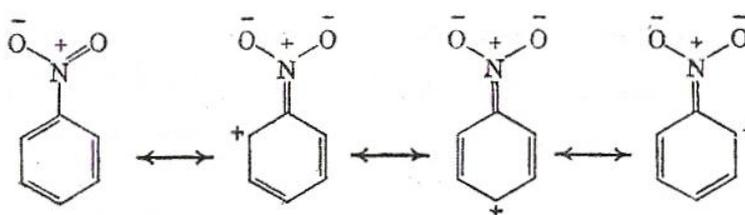


Figura III-8. Estructuras resonantes del nitrobeneno (L5, p. 567).

“El grupo metilo en el tolueno repele débilmente a los electrones y aumenta la reactividad, la que, sin embargo, es menor a la que produce un grupo amino o un oxhidrilo. El hecho que el metilo dirige también hacia orto y para presenta un problema de interpretación que en realidad es pequeño, ya que el efecto dirigente es débil. La resonancia del tipo de la formulada más arriba es imposible y las distancias del enlace C-C que conecta al grupo con el núcleo es la misma que la de un enlace sencillo entre carbonos alifáticos. Una explicación posible es que se trate de una hiperconjugación; se considera que los electrones de cada uno de los tres enlaces C-H participan a su vez en

desplazamientos en la misma forma que participan los electrones sin compartir del oxígeno, del nitrógeno o del halógeno, aunque en menor grado.” (L7, p. 1138).

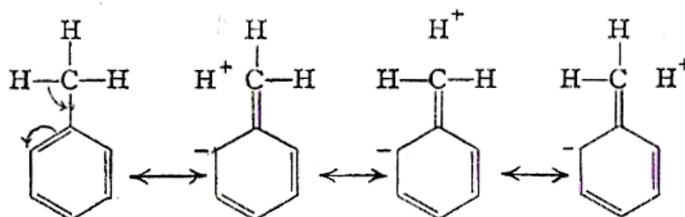


Figura III-9. Hiperconjugación del tolueno (L7, p. 1138).

Para explicar la orientación en la que se une un segundo sustituyente en una reacción de sustitución electrofílica aromática, en L8 se recurrió tanto a las estructuras contribuyentes del sustrato como de los llamados *iones de transición* (Figura III-10).

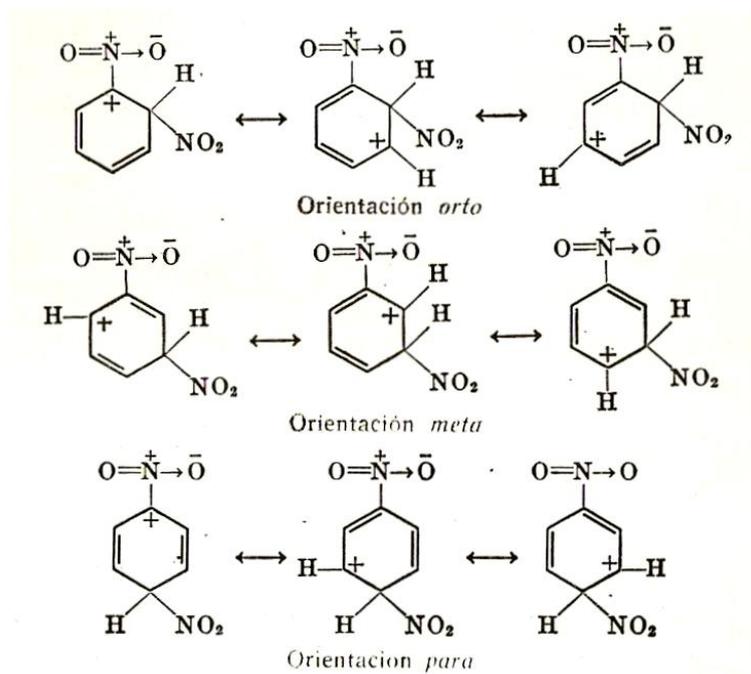


Figura III-10. Fórmulas de las estructuras contribuyentes de los iones de transición correspondientes a la nitración del nitrobenceno (L8, p. 562).

Sin embargo, finalizó presentando las reglas de sustitución indicando que las mismas:

“(…) nos servirán para predecir los productos que se formarán en cualquier reacción de sustitución.” (L8, p. 563).

Recién en L9 se indicó que los efectos activantes y desactivantes se deben a la estabilidad del intermediario de la reacción.

“Si el intermedio de Wheland está estabilizado, el estado de transición también lo estará y esta estabilización dará lugar a una reacción más rápida (principio de Evans-Polanyi). Por el contrario, si el intermedio de Wheland está desestabilizado, la energía del estado de transición se ve incrementada con respecto a la del caso normal y la reacción es más lenta.” (L9, p. 507).

Además, sobre la orientación que tomará el segundo sustituyente, aunque se plantearon las estructuras resonantes de los diferentes sustratos, se sostuvo explícitamente que:

“Es muy frecuente que los químicos hagan predicciones respecto a dónde tendrá lugar la sustitución basándose en la consideración del estado fundamental. **Sin embargo éste no es el método estrictamente correcto para tratar una reacción.**” (El énfasis está en el original, L9, p. 515).

Este mismo argumento es esgrimido por todos los libros de ediciones posteriores, y es así que en la mayoría de ellos solamente se realizó por medio del análisis del intermediario de reacción la justificación de la reactividad y orientación (L10, L12, L13, L15, L16 y L17). En los otros casos (L11, L14 y L18), se señaló que se analizaba los sustratos debido a que un sustituyente tendría el mismo efecto que en el carbocatión intermediario.

En el caso de los alquilbencenos, en L9 se utilizaron las llamadas estructuras de hiperconjugadas del sustrato, idénticas a las empleadas por L7, y las correspondientes al intermediario de reacción (Figura III-11). Estos dos libros (L9 y L7) fueron los únicos dos que presentaron este tipo de fórmulas.

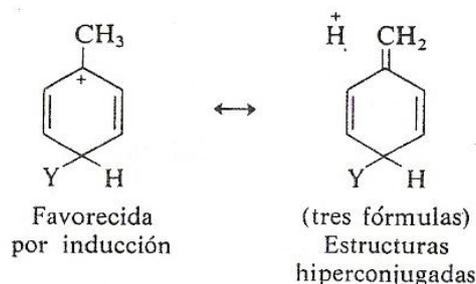


Figura III-11. Efecto inductivo y estructuras hiperconjugadas del intermediario de reacción de la sustitución con orientación *para*-. (L9, p. 516).

En cuanto a los derivados halogenados, en algunos libros (L9, L13, L16 y L18) se justificó su efecto distintivo debido a una mala superposición de orbitales, mientras que en los otros no se profundizó en la cuestión.

“Mientras el nitrógeno de la anilina es un buen dador de electrones por resonancia, el cloro no lo es tanto debido en parte a su electronegatividad elevada y en parte al mal recubrimiento de los orbitales $2p(C) - 3p(Cl)$ (...)” (L9, p. 511).

“El átomo de halógeno de un halogenuro de arilo tiene tres pares de electrones no compartidos, pero la donación de esta densidad electrónica para estabilizar el ion arenio intermediario exige el traslapamiento del orbital p de segundo nivel del carbono con un orbital considerablemente más grande de tercer nivel (Cl), cuarto nivel (Br) o incluso quinto nivel (I) del átomo de halógeno (...). Puesto que el traslapamiento de orbitales no es suficiente para compensar la gran electronegatividad de los halógenos, estos son desactivantes moderados, pues proveen menos densidad electrónica que un átomo de hidrógeno para estabilizar el ion arenio intermediario. Aunque los orbitales del flúor son aproximadamente del mismo tamaño que los del carbono, su gran electronegatividad impide una donación significativa de electrones (Recuérdese que los cuatro halógenos son más electronegativos que el hidrógeno).” (L13, p. 567).

“El efecto de resonancia es mayor para el flúor y mucho más pequeño para los otros halógenos. Para que la estabilización por resonancia sea efectiva, el orbital p del par solitario del sustituyente debe traslaparse con el sistema π del anillo. El orbital $2p$ del flúor es adecuado para dicho traslape, pero el orbital $3p$ del cloro no lo es, debido a sus carácter más difuso y a la distancia mayor del enlace $C-Cl$. La situación es aún peor para el Br y el I .” (L16, p. 510).

“Las electronegatividades del cloro y el oxígeno son similares, por lo que cuentan con capacidades similares de atracción de electrones. Sin embargo, el cloro no dona electrones por resonancia tan bien como el oxígeno porque utiliza un orbital $3p$ para traslaparse con el orbital $2p$ del carbono. Un traslape de orbitales $3p-2p$ es mucho menos efectivo que el traslape de orbitales $2p-2p$ que ocurre entre el oxígeno y el carbono. El flúor, que usa un orbital $2p$, dona electrones por resonancia mejor que el cloro, pero se observa el efecto contrario debido a la mayor electronegatividad del flúor, que lo hace atraer electrones por inducción con mucha fuerza. El bromo y el yodo son menos efectivos que el cloro para atraer electrones en forma inductiva, pero también son menos efectivos para donar electrones por resonancia porque utilizan orbitales $4p$ y $5p$, respectivamente. Así, todos los halógenos son capaces de atraer electrones por efecto inductivo con más fuerza que con la que donan electrones por resonancia.” (L18, p. 686).

También a partir de L9, se continuó la textualización del tema, con la predicción y análisis de la orientación que tendrá un nuevo sustituyente al reaccionar con un

benceno polisustituídos. Además, desde L10 se explicó la manera en que se realiza un diseño de síntesis. Se hace importante señalar que este último libro al resumir el efecto de los sustituyentes y para planificar una síntesis sostuvo que:

“(...) a pesar de poder explicar estos efectos racionalmente es necesario que el estudiante memorice las clasificaciones de la tabla 15.3 para que pueda tratar los problemas de síntesis de compuestos aromáticos con rapidez.” (L10, p. 599).

También hay que subrayar que cuando se establecieron vínculos con otros temas, generalmente correspondieron a relaciones al interior de la disciplina. Ejemplo de esto fue la comparación que se realizó con los alquenos en la presentación del tema. Recién en L13 y por lo tanto, más tardíamente que para la estructura del benceno y de los compuestos aromáticos, comenzaron a presentarse cuadros de texto en los cuales se incluyeron relatos que destacaron algunas características particulares de algunos compuestos aromáticos (L13, L15 y L18), o sobre su obtención a partir de la Química Combinatoria (L14 y L17), o invitando al lector a ampliar sus conocimientos sobre la reactividad de los derivados fluorados (L16). Sin embargo, en ninguno de estos cuadros de texto se hizo mención directa de las aplicaciones de la SEA a algún aspecto significativo para el lector.

Otro punto importante es que en general no se hizo mención al efecto que el sustituyente entrante ejerce sobre la SEA. Solamente en L10 se realizó la salvedad de que la distribución de los isómeros puede variar de acuerdo con el tipo de reacción que se efectúe:

“Un grupo determinado ocasiona el mismo tipo general de orientación –predominantemente, orto, para, o principalmente, meta– cualquiera que sea el reactivo electrofílico implicado. Sin embargo, la distribución efectiva de los isómeros puede variar de una reacción a otra.” (L10, p. 598).

Es decir, en ninguno de los libros analizados se incluyó en el tratamiento del tema la complejización del mecanismo postulada por Nelson y Olah que está presente en los libros de Química Orgánica Avanzada ([Capítulo II, p. 92](#)). En otras palabras, el mecanismo de reacción sobre el benceno o sobre los derivados monosustituídos de dicho compuesto, tal como se planteara desde L9, fue subsidiario del que postulara

Ingold (y su grupo aunque casi sin mencionarlos) a principios de 1950 conjuntamente con los aportes de la teoría del estado de transición.

b. La naturaleza de ciencia comunicada.

i. La estructura del benceno.

El enfoque histórico apareció en la mayoría de los textos analizados para explicar la estructura del benceno y el concepto de aromaticidad. Generalmente esta inclusión cumplió solamente la función de introducir el tema. Igualmente, la importancia otorgada a los aspectos históricos varió según los textos. Por ejemplo, la historia que fue contada por los autores de L6, L13, L14 y L17 resultó ser especialmente escueta, incluyéndose unos pocos datos aislados intercalados en el desarrollo del tema. En tanto, en L1, L2, L6 y L9 se utilizó una tipografía diferenciada (y de menor tamaño en L1, L2 y L6), sugiriendo un carácter anecdótico y prescindible de la información presentada. Contrariamente, en L5 y L7 los aspectos históricos se presentan en un capítulo aparte dedicado especialmente al tratamiento del tema. Por ende, para la mayoría de los autores la historia presentada se constituyó en una forma de contextualizar el tema, mientras que en el caso de Fieser y Fieser (L5 y L7) su función fue otra, la emplearon como un instrumento retórico y argumentativo.

En la mayoría de los relatos históricos presentados se evaluaron, juzgaron y reinterpretaron los sucesos del pasado desde el presente en el que escribe el autor. En los siguientes extractos, se presentan subrayados aquellos términos o frases que dan cuenta la imagen de ciencia:

*“El estudio más perfecto de los compuestos aromáticos ha demostrado que, en este caso, la clasificación según la semejanza exterior que parece **a priori** arbitraria, se encontraba justificada, por el hecho de que todas estas sustancias pueden ser consideradas de un mismo hidrocarburo C_6H_6 , el **benceno**, del mismo modo que todos los cuerpos grasos pueden ser considerados como derivados del metano, CH_4 .”* (El énfasis está en el original, L1, p.337).

“Otros antiguos ensayos para interpretar la constitución del benceno derivados de la clásica fórmula dada por KEKULÉ (la fórmula diagonal de CLAUS, la prismática de LADENBURG, la octaédrica de THOMSEN y otras varias) se han probado como completamente inservibles y por ello –a pesar de su interés histórico– no hablaremos aquí de ellas.” (La tipografía distintiva está en el original, L3, p. 7).

“Es gran mérito de KEKULÉ (1865) el haber propuesto de una manera intuitiva, una imagen acertada para el encadenamiento de los 6 grupos CH con los cuales se construye el bencol.” (La tipografía distintiva está en el original, L4, p. 432).

“No todas las deducciones primitivas fueron tan seguras e incluso algunas resultaron erróneas” (L5, p. 517).

“La dificultad no residía en la complejidad de la molécula, sino más bien en las limitaciones de la teoría estructural, de acuerdo con el desarrollo que había alcanzado hasta entonces.” (L10, p. 575).

“Algunas de las primeras deducciones relativas a las estructuras fueron de naturaleza especulativa y, sin embargo, resultaron correctas.” (L7, p. 1110).

“Se propusieron gran número de posibilidades, incluyendo una que era sustancialmente correcta. El ataque de este problema por los químicos antiguos fue en extremo ingenioso y se discutirá en la sección 16.1. Por ahora sólo diremos que cuanto se aproximaba a la estructura correcta lo propuso Kekulé en 1865.” (L9, pp. 317-318).

“De modo que los químicos de principios de siglo XIX tenían razón cuando hicieron notar que existe una diferencia química entre los compuestos aromáticos y los otros; sin embargo, la asociación de la aromaticidad con la fragancia hace mucho que se perdió.” (L11, p.499).

“Kekulé sugirió (incorrectamente) que había un equilibrio rápido que interconvertía los dos isómeros del 1,2-diclorobenceno.” (L15, p. 679).

*“Kekulé estaba equivocado. **El benceno no es un ciclohexatrieno ni un par de isómeros del ciclohexatrieno que se equilibran con rapidez**. Pero no había forma en que Kekulé pudiera acertar dado el estado de los conocimientos de la época.” (L16, El énfasis está en el original, p. 436).*

“Puede apreciarse ahora que la estructura de Kekulé casi era correcta; la estructura real del benceno es una estructura de Kekulé con electrones deslocalizados.” (L18, p. 291).

Sin embargo, pudo notarse también la aparición de controversias en los diferentes relatos analizados sobre la estructura del benceno. En todos los casos, el problema de la dilucidación estructural del benceno, fue descrito por los autores como un desafío al que debieron enfrentarse los químicos. Dicha situación fue más evidente en los primeros seis textos (L1 a L6), ya que como se indicó al analizar el objeto de estudio, en estos libros el problema se plantea como un conocimiento en construcción. En las páginas de estos libros, principalmente en L1, L2, L3, L4 y L5, así como en las de L7 y en

menor medida en L8 y L9 pudieron leerse como surgieron algunas hipótesis y la causa por la cual esas hipótesis fueron refutadas. Es decir, hasta L9 pudo inferirse a partir de la lectura que a partir de un mismo dato experimental se puede interpretar en modos diferentes y consecuentemente plantear diferentes hipótesis o modelos, los cuales luego podrán ser o no refutados experimentalmente.

En L8 y L9 comenzaron a observarse algunas distorsiones de los sucesos históricos. Por ejemplo se presentaron hipótesis contemporáneas o posteriores a la hipótesis de Kekulé, que si bien eran isómeros del benceno, no habían sido propuestas como tales. Entre ellas se incluyeron algunas propuestas con enlaces múltiples y cadena abierta (L8) o el metilenciclopentadieno.

“El benceno es un sistema en el cual los electrones están muy deslocalizados e incluso aunque formulemos para él una estructura que se parece a un trieno, la molécula misma es, en realidad, muy diferente de un hexatrieno. Los químicos del siglo pasado (siglo XIX) también conocían esto, de aquí que no se descartaran las estructuras I-IV (Kekulé con dobles y simples enlaces conjugados, Dewar, Ladenburg y metilenciclopentadieno) como posibles fórmulas del benceno basándose sólo en la reactividad” (L9, p. 489).

Esta característica, la de deformar los hechos históricos, se mantuvo en los libros de años posteriores, siendo notable en L10. De su lectura se desprendió por ejemplo, que la hipótesis oscilante de Kekulé fue planteada en 1865 en lugar de en 1872, además en sus páginas se atribuyó a Thiele la fórmula que fuera planteada por Robinson. También en L18 se sostuvo explícitamente que:

“Kekulé, químico alemán sugirió en 1865 una forma de resolver este dilema. Propuso que el benceno no es un solo compuesto sino una mezcla de los dos compuestos en equilibrio rápido.” (L18, p. 289).

Por su parte L11 sostuvo que la estructura propuesta por Kekulé para el benceno fue muy criticada en su tiempo. En tanto en L12 y L16 pudo evidenciarse la resignificación de la fórmula de Robinson desde la teoría de orbitales moleculares:

“El símbolo del círculo en un hexágono fue sugerido por primera vez por el químico inglés sir Robert Robinson para representar lo que llamó el ‘sexteto aromático’, los seis electrones π deslocalizados de los tres enlaces dobles.” (L16, p. 436).

Por lo expuesto, los libros más antiguos (salvo L6) presentaron una historia que puede ser encuadrada como recurrente, ya que se permitió ver la forma en que unos conceptos emergen de otros y las rectificaciones y correcciones que se producen en el desarrollo de la ciencia. En tanto que a partir de L8 comenzaron a predominar elementos de la pseudo-historia como la simplificación o la distorsión de algunos acontecimientos y principalmente desde L11 se encontraron elementos de la historiografía Whig en la que predomina un avance lineal de la ciencia. Como ejemplo de esto último, se puede señalar la exclusión de los experimentos de ozonólisis del *o-xileno* ([Capítulo II, p. 57](#)). De esta manera, la selección de información presentada al construir el relato histórico por los autores de estos libros evita las controversias y prioriza la visión de una ciencia que avanza lineal e inexorablemente hacia la verdad.

Profundizando sobre la forma en que se describe el desarrollo y el avance de la ciencia, el cuarto nivel del lenguaje químico, es de destacar que en todos los libros analizados se mencionó de alguna u otra forma que mediante la experimentación se pueden corroborar hipótesis, utilizando diferentes verbos que dan cuenta de esta idea:

- **demostrar:** (72,2%) L1, L2, L4, L5, L6, L7, L8, L10, L11, L12, L13, L14 y L15.

“Prescindiendo de la comprobación del número de isómero teóricamente posibles, pudo demostrar directamente LADENBURG la equivalencia de los seis átomos de carbono del benceno (...)” (L6, p. 125).

- **comprobar:** (38.9%) L2, L4, L5, L7, L9, L14 y L17.

“En 1947, A. C. Cope y C. G. Overberger lo comprobaron por comparación directa de las propiedades químicas y físicas (...)” (L9, p. 341).

- **confirmar:** (33.3%) L2, L4, L5, L7, L12 y L18.

“Como una confirmación de la deducción por vía química de la simetría de la molécula del bencol, antes expuesta, se pueden considerar también los resultados de las experiencias que se han reunido sobre los momentos dipolares de los derivados disubstituidos del bencol.” (L2, p. 420).

- **probar:** (27.8%) L3, L8, L11, L12 y L16.

“Los seis átomos de carbono forman un anillo hexagonal, lo que está probado con toda claridad, porque el benceno se deja hidrogenar a ciclohexano y porque en la deshidrogenación de éste se obtiene de nuevo al benceno.” (L3, p. 1).

- **verificar:** L8.

“La teoría de la resonancia postula que los átomos de carbono en el benceno comparten por igual las ligaduras y que las ligaduras simples y dobles no tienen existencia individual. Esta igualdad de las ligaduras encuentra su verificación en la igualdad entre las distancias que separan a los átomos de carbono, como se mencionó en §2.4.” (L8, pp. 543-544).

También se pudo leer en algunos de los ejemplares analizados la importancia otorgada a la observación (L4, L5, L6, L7, L8, L9 y L13). Entre estos libros, se destacó L4 por presentar una expresión sobre la observación que refiere a una idea claramente positivista de la ciencia.

“Cuanto mayor fue el material de observación, mayores y más exactos conocimientos se tuvieron sobre los isómeros de la serie del benzol, tanto más se aclaró que la fórmula del benzol de KEKULÉ representa una expresión muy completa y verdadera para la estructura de este hidrocarburo.” (L4, p. 435).

No obstante, aunque a primera vista parezca contradictorio, la mayoría de los textos que defendieron afirmaciones positivistas, también presentaron ideas más próximas a una visión de la naturaleza de la ciencia de mayor actualidad. Así por ejemplo, señalaron:

- La importancia que poseen los conocimientos previos en la observación y la experimentación (L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L11, L12, L16 y L18).

“Para no violar la teoría de la tetravalencia constante del átomo de carbono, bien fundamentada en muchos hechos reales (...)” (L4, p. 433).

- El proceso creativo que implica la ciencia (L12, L16, L18).

“(...) no es raro que los científicos relaten que sus ideas creativas se originan en su subconsciente, en momentos en que no están pensando en la ciencia.” (L18, p. 290).

- Que en la ciencia para avanzar se intuye (L5, L7, L10), se puede imaginar e inventar (L10) o pensar analógicamente (L7, L9, L12).

“El mismo Kekulé intuyó que semejantes condiciones no pueden cumplirse más que con una fórmula cíclica.” (L7, p. 1108).

“No obstante, Kekulé imaginó la molécula bencénica como algo dinámico: «...la figura danzaba burlonamente ante mis ojos...» La describió en función de dos estructuras (...) entre las que alternaba la molécula de benceno.” (L10, p. 577).

“Durante el curso de nuestra discusión sobre el benceno y sus derivados, podría habérsenos ocurrido que el ciclobutadieno y el ciclooctatetraeno ofrecen posibilidades para la estabilización a través de la deslocalización de sus electrones π en forma análoga a la del benceno.

El mismo pensamiento se les ocurrió a los primeros químicos.” (L12, p. 393).

Además, se pudo leer que en la ciencia no sólo se corrobora, sino que:

- Muchas veces las hipótesis se refutan (L1, L2, L5, L6, L7, L9, L11, L12, L14, L16 y L17).

“Esto puede, desde el primer momento, llevar a la suposición de que, en el caso del benceno haya una unión múltiple de carbono, como en el caso de otros compuestos menos ricos en hidrógeno, por ejemplo el xileno, C_6H_{15} , el exino, C_6H_{10} , etc.; pero las propiedades del benceno vienen en seguida a destruir semejante suposición (...)” (L1, p. 337).

- En algunos casos a pesar de que las hipótesis no se corroboren experimentalmente se siguen sosteniendo (L3, L8) utilizando modelos imperfectos (L8, L10) o postulando hipótesis ad-hoc (L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L11, L12, L15 y L18).

“Este hecho (el carácter saturado del ciclooctatetraeno) disminuye la fuerza de convicción de las deducciones de Thiele, pero sin embargo, no es prueba en contra.” (L3, p. 4).

“Quedaban dos puntos que no se explicaban adecuadamente mediante esta estructura (la de Kekulé de 1865). (...) Por consiguiente, Kekulé sugirió que los dobles enlaces no estaban fijos sino que se movían alrededor del anillo; esto explicaría por qué los compuestos 1,2-disustituidos consistían en un solo isómero.” (L9, p. 318).

También, que los resultados experimentales cuentan como evidencias, no meras observaciones, que son interpretados y a partir de ellos se infiere y se concluye (L1, L2,

L8, L10, L12, L15 y L16) y se generan modelos que deberían dar cuenta de ellos (L2, L7, L8, L10 y L11).

“El examen del benceno por medio de los rayos X o por los métodos de difracción de electrones ha llevado a la conclusión de que la molécula de benceno es plana, con los seis átomos de carbono localizados en los vértices de un hexágono regular.” (L8, p. 540).

“Con base en estos resultados y otros similares, August Kekulé propuso en 1865 que el benceno consiste en un anillo de átomos de carbono y que puede formularse como un 1,3,5-ciclohexatrieno. Kekulé razonó que esta estructura podría explicar fácilmente el hecho de que se aislara sólo un producto de sustitución monobromado, ya que los seis átomos de carbono y los seis hidrógenos en el ciclohexatrieno son equivalentes.” (Propuesta de un modelo a partir de datos experimentales L11, p. 505).

Asimismo, algunos libros presentaron al avance de la ciencia vinculada:

- Al consenso entre los químicos (L1, L8, L9, L10 y L14).

“El benceno se conoce desde 1825. Sus propiedades químicas y físicas son mejor conocidas que las de cualquier otro compuesto orgánico individual. A pesar de esto, hasta el año 1931 no se había logrado una estructura satisfactoria para esta sustancia. Pasaron 10 a 15 años para que fuera de uso generalizado entre los químicos orgánicos.” (L10, p. 575).

- O al disenso (L8, L9 y L10).

“Sin embargo, la observación de que el ciclooctatetraeno reducía fácilmente a la solución alcalina de permanganato, era diametralmente opuesta a las propiedades que se había supuesto que le impartiría su estructura cíclica conjugada y dividió a los químicos en dos corrientes de pensamiento, un grupo que decía que la fórmula de Kekulé podría ser errónea y el otro grupo que sostenía que Willstätter estaba equivocado en la estructura e identidad del compuesto que había preparado” (L8, p. 545).

- Al establecimiento de convenciones a partir de los acuerdos (L11, L13, L14 y L17).

*“Por convención, los químicos colocan una flecha de dos puntas entre ambas estructuras para indicar que son **contribuyentes a la resonancia**, o **estructuras de resonancia**, que difieren sólo en cuanto a la localización formal de los electrones y **no** en las posiciones de los átomos.” (El énfasis está en el original, L13, p. 65).*

Un dato revelador lo constituye la explicitación del valor que tienen las políticas editoriales en el desarrollo de la actividad científica (L5 y L7):

“Sin embargo, Liebig, que era entonces director de la más importante revista química y cuya opinión ejercía un sobresaliente influjo sobre los químicos contemporáneos (...)” (L5, p. 513).

Así como la influencia ejercida por la política:

“En aquella época la química orgánica se conocía todavía muy poco en Inglaterra y los estudiantes ingleses emigraban al laboratorio de Liebig en Gienssen o al de Wöhler en Gotinga. Sin embargo, a raíz de un viaje por Inglaterra del ilustre Barón von Liebig, se estimuló tanto el interés en esta ciencia que, por sugestión del príncipe consorte Alberto, alemán de nacimiento, y por recomendación de Liebig, Hofmann (entonces 27 años) fue llamado a Londres en 1845 para organizar la investigación y la enseñanza en el Colegio Real de Química.” (L7, p. 1106).

Y de la relación entre la Química y la industria:

“Contra los consejos de Hofmann, Perkin entonces de 18 años, renunció a su ayudantía y formó junto con su padre y su hermano una compañía para fabricar mauveína. El nuevo colorante, el primer rival de la alizarina y del índigo natural, adquirió una gran popularidad y su precio subió rápidamente a niveles tan altos como el del platino. Las firmas rivales, atraídas por este nuevo campo tan excitante y de crecimiento tan rápido, empezaron entonces a contratar químicos ingleses entrenados por Hofmann, a la vez que químicos alemanes de los más competentes (Caro, Martins, Griess).” (L7, p. 1107).

Sintetizando, en la mayoría de los libros en los que la historia presentada consistió en algunos pocos datos aislados (L13, L14 y L17), también comunicaron el avance científico con nociones epistemológicas más pobres. Por el contrario, L5 y L7 que presentaron capítulos específicos para desarrollar el tema, fueron los libros que comunicaron visiones más complejas y cercanas a las actuales sobre el desarrollo científico.

Otro indicador potente resultó ser el tratamiento que se hace de los diversos personajes que protagonizaron la historia del desarrollo de la estructura del benceno. Mientras la narrativa de los textos más antiguos (L1-L3) mostraba el trabajo colaborativo de los científicos para la resolución del problema, a partir de 1945 (L4), empezó a aparecer Kekulé como figura preponderante.

“Es gran mérito de KEKULÉ (1865) el haber propuesto de una manera intuitiva, una imagen acertada para el encadenamiento de los 6 grupos CH con los cuales se construye el benzol.” (La tipografía distintiva está en el original, L4, p. 432).

Su protagonismo fue sostenido con altibajos. Así por ejemplo en L5 a L9 además de Kekulé se citó el trabajo de otros químicos que fueron parte de la construcción del conocimiento que se poseía sobre la estructura del benceno. También en L9 se hizo mención a los químicos como comunidad. Además, desde L7 comenzaron a incluirse notas al pie o cuadros de texto en los márgenes donde se presentaban biografías breves sobre los científicos mencionados en el texto, de esta manera, se muestra una ciencia realizada por personas.

En forma diferente, en L10, Kekulé se destacó como personaje principal y único. En este libro se incluyó el famoso sueño que lo ayudó a hipotetizar sobre la estructura del benceno ([Capítulo II, pp. 44](#)) y también, en tipografía menor, se mencionó:

“Por otra parte, algunos creen que Kekulé intuitivamente anticipó nuestro concepto moderno de electrones deslocalizados en unos 75 años (...)” (L10, p. 577).

Esta forma de presentar al científico, particularmente importante en L10, refuerza la construcción en la mente de los lectores, de imágenes de la ciencia alejadas de lo humano, de seres iluminados con talentos especiales que gracias a revelaciones instantáneas acceden al conocimiento.

El sueño también fue citado en los libros escritos por Carey (L12 y L16), así como también en L18. En estos casos, a diferencia de lo que sucedía en L10, Kekulé no fue el único protagonista de la dilucidación estructural del benceno y además se modificó el contexto en que fue presentado el relato. En estos libros, fue incluido en cuadros por fuera del texto central en los que se debatía sobre los descubrimientos en la ciencia y el rol de la creatividad (L12 y L16) o se exponía una biografía del científico (L18). Tanto Carey (L12 y L16) como Bruice (L18) cuestionaron la veracidad del sueño y la cita era más extensa que la presentada por L10, en ella también Kekulé sostenía que los sueños deben ser puestos a prueba.

“Debemos aprender a soñar, entonces quizá encontraremos la verdad. Pero debemos tener cuidado de publicar nuestros sueños antes de que hayan sido puestos a prueba por la comprensión despierta.” (Kekulé en L16, p. 437).

En tanto, los libros escritos por Mc Murry (L11, L14 y L17) Kekulé pierde totalmente el protagonismo. Mientras que en L11 fue solamente mencionado al nombrar las fórmulas, en L14 y L17 fue ignorado.

Al comparar la documentación presentada en el capítulo anterior sobre el desarrollo teórico del tema con el análisis realizado de los libros de texto, se advierte claramente que en los textos se excluyen algunos de los científicos cuyas contribuciones resultaron relevantes. Tales los casos de Pauling y Coulson que casi no son nombrados a pesar de la gran importancia de sus aportaciones. Esto muestra, una vez más como el objeto de saber se construye a partir de una selección, sino arbitraria al menos subjetiva, de otros científicos y de los autores de los textos.

Con respecto a los recursos discursivos empleados por los distintos autores, hubo coincidencia con el tipo de historiografía utilizada. Mientras que en los libros más antiguos, se utilizó un lenguaje evasivo, expresando incertezas y faltas de consenso. Por el contrario, en los más recientes, la estructura del benceno se presentó como un hecho consumado, con palabras precisas, con datos acreditados, evidenciando una mayor certeza en los conocimientos donde las controversias han sido dejadas de lado.

Es especialmente interesante comentar que la lectura de L9, L12 y L16 a pesar de que plantea la dilucidación estructural del benceno como un conocimiento acabado, sugiere una visión dinámica de la construcción del conocimiento científico y por lo tanto, potencialmente modificable.

“En los anteriores ejemplos se ve que la regla de Hückel es una herramienta sencilla para predecir si los compuestos de este tipo general, pueden o no ser aromáticos. Se han preparado otros muchos sistemas relacionados y progresivamente se preparan otros nuevos. Algunos de ellos se discutirán en la última parte de éste y de los capítulos siguientes. La generalización sobre su estabilidad parece válida en todos ellos.” (L12, p. 345).

Pese a lo dicho con anterioridad, en todos los casos, los autores pretenden adscribir a un tipo de escritura objetiva, ya que utilizan el presente del indicativo como tiempo verbal predominante, las nominalizaciones y la voz pasiva, haciéndose más evidente en los textos publicados a partir de 1969. Tal vez esto sea la causa por la cual, en algunos

casos se omitió el sujeto agente y se les confirió voluntad a los compuestos químicos, como se detectó en L9 y L10 en relación a la evolución del objeto de estudio.

“En este caso, la molécula no es de hecho un birradical como indica el diagrama de energía orbital (fig. 11.12), sino que sorrea la dificultad no siendo plana.” (L9, p. 344).

A pesar de la pretendida objetividad, en todos los textos analizados el o los autores se hacen presentes en la enunciación. Su subjetividad se pudo reconocer implícitamente por su actuación como evaluadores de la información. Independientemente de la relación que el/los autores planteen en la escritura con el alocutario, y del tipo de argumentación utilizada, se destaca la utilización de subjetivemas del tipo: *sorprendente*, conocimiento *mejor fundado*, *semejante* suposición, *difícilmente*, *desconcertantes*, entre otros. Esto es muy importante porque un lector poco entrenado puede llegar a confundirse y pensar que lo que está leyendo representa verdades atemporales y neutrales, sin reconocer en ellas la existencia de una ideología, y epistemología ocultas detrás de la supuesta objetividad.

Otra diferencia encontrada en las distintas épocas es la modificación en la superestructura del texto. Se pasa de relatos narrativos a textos con un mayor carácter expositivo que directamente omiten al científico detrás de la idea (L12-L18). Consecuentemente, se pierde el rico conjunto de elementos y situaciones que justificaron el desarrollo y el predominio de ciertas teorías por sobre otras.

Respecto de las fórmulas utilizadas, fueron consistentes con la importancia conferida a la historia por los diferentes autores. Asimismo, existió una lógica dependencia con el desarrollo alcanzado del tema al momento de la publicación del libro. Por lo tanto, las representaciones del benceno incluidas en los libros más antiguos (principalmente en L1) tuvieron una mayor proximidad con los desarrollos empíricos de la época y consecuentemente, un mayor carácter hipotético. En los textos posteriores las fórmulas respondieron fundamentalmente a la historia contada, y a presentación de conocimientos consensuados. Esto último fue fundamentalmente evidenciado a partir de L7 donde se comenzaron a utilizar múltiples representaciones para dar cuenta de la estructura del benceno (Figuras III-12 y III-13).

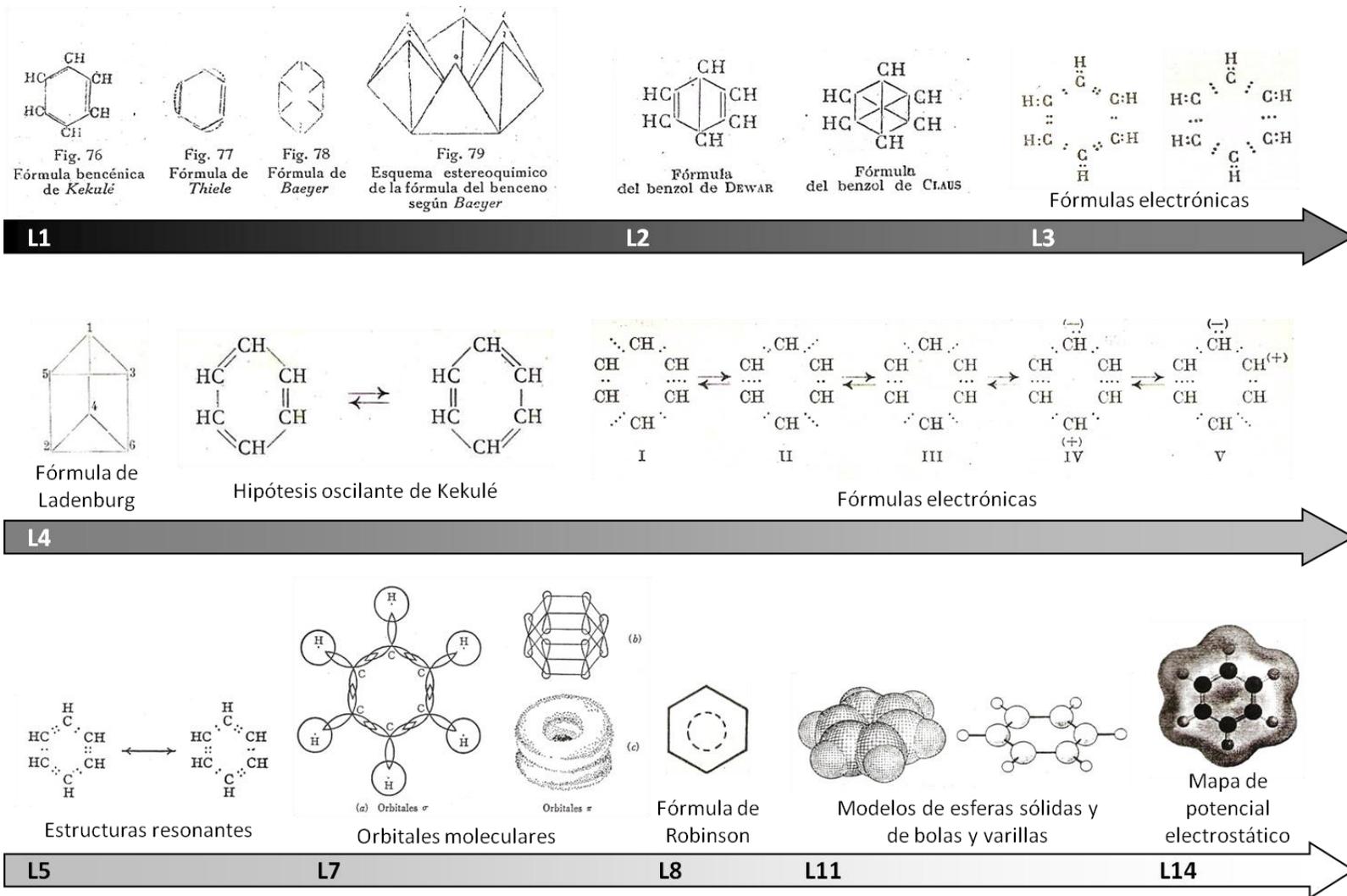


Figura III-12. Diferentes representaciones de la estructura del benceno presentadas en los libros de texto.

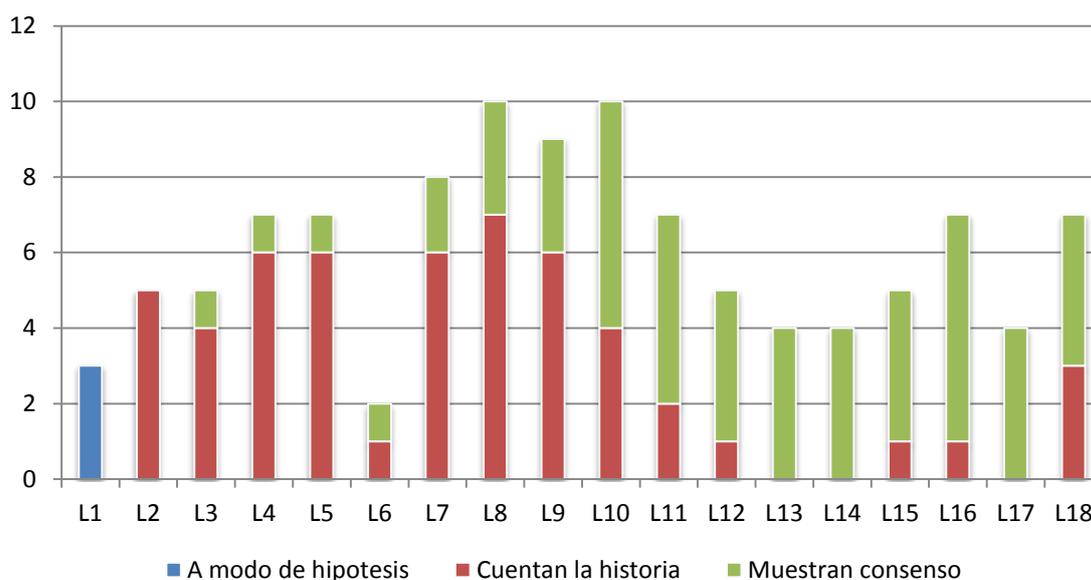


Figura III-13. Gráfico sobre el número de representaciones del benceno y la función que cumplieron en los libros de texto analizados.

Teniendo en cuenta todos indicadores analizados, los libros de la primera mitad del siglo XX, principalmente hasta L7, pero pudiéndose extender hasta L9, presentaron una imagen de ciencia más compleja y cercana a las visiones actuales de la Epistemología de la ciencia. En L10 la presencia de la pseudo-historia y el protagonismo de Kekulé mostraron una ciencia alejada de lo que sucede en los laboratorios de investigación. En tanto, entre las publicaciones más recientes, se destacaron los libros que le dieron a la historia una mayor importancia (L12, L15, L16 y L18). En particular, los libros escritos por Carey (L12 y L16) por el interés brindado a la historia en el desarrollo del tema y por la discusión planteada sobre el rol de la creatividad, comunicando una imagen de ciencia acorde con las posiciones vigentes.

ii. La sustitución electrofílica aromática.

Los libros de texto de Química Orgánica utilizados en el nivel superior no pudieron ser clasificados con las categorías propuestas por Izquierdo y su grupo ([p. 112](#), Izquierdo, 2005, Izquierdo y otros, 2006). Al estudiar la forma en que se presentó la experimentación se observó que si bien diez de los dieciséis (L3, L9, L10, L11, L12, L14, L15, L16, L17 y L18) utilizaron algunas preguntas, no lograron una comunicación que implicara una retórica problemática sino que, por el contrario, los interrogantes constituyeron simplemente una guía para el lector/alumno. En las preguntas no se

sugería la respuesta quitando al lector el poder de decisión de aceptar o no la propuesta del autor. De todos modos, el planteo de preguntas ayudó a comunicar a la ciencia como una herramienta para la solución de problemas.

“Sin embargo, ¿cómo se explica el comportamiento de los derivados del benceno, con sustituyentes que orienten hacia la posición m-, o sea con un ligando electropolar positivo?” (L3, p.29).

“¿Por qué requiere un catalizador la reacción del benceno con Br₂ o con Cl₂ si la reacción de un alqueno con esos reactivos no lo requiere?” (L18, p. 655).

Los libros analizados tampoco pudieron ser encuadrados totalmente dentro de la comunicación afirmativa, específicamente con una retórica apodíctica. Si bien se pudo evidenciar en todos los libros, un intento de utilizar un lenguaje objetivo con una profunda desagentivación (empleo de nominalizaciones y voz pasiva), también en todos los casos se encontraron marcas de la subjetividad del autor. Se los pudo reconocer, en evaluaciones realizadas sobre la información presentada:

“La distancia del C-Cl en el clorobenceno (1,60 Å) resulta notablemente más corta (...)” (L5, p. 565).

“Este hecho resulta curioso ya que el oxígeno es un grupo fuertemente electronegativo, pero cede densidad electrónica para estabilizar el estado de transición y el complejo sigma.” (L15, p. 731).

También, por el uso de la primera persona del plural, haciendo referencia a un:

- Nosotros los autores:

“Como describimos en la sección 15.4 (...)” (L9, p.495).

- Nosotros de modestia:

“Analizaremos ésta y otras reacciones de los compuestos aromáticos de nitrógeno en el capítulo 24” (L14, p. 533).

- Nosotros que incluye también a los estudiantes:

“Para mejor comprender la reactividad de este sistema aromático, es necesario que recordemos el hecho, ya citado en la página 127 (...)” (L6, p. 135).

O por los llamados de atención y sugerencias que se le hace al lector:

“Sin embargo, obsérvese que la reacción de sulfonación es reversible (...)” (L11, p. 539).

Con respecto a la desagentivación, al igual que en el caso del desarrollo de la estructura del benceno, fueron destacables L9 y L10. En sus páginas no sólo tendieron a desaparecer las personas (agentes) que realizan la ciencia, sino que también, como ya se ha mencionado, se llega a dotar de voluntad a las especies o compuestos químicos.

“El grupo nitro trata de dirigirlo a meta” (L9, p. 521).

“(...) están disponibles para un reactivo que busca electrones.” (L10, p. 594).

Sin embargo, la antropomorfización, en este caso podría deberse a un intento de mejorar la comunicación con lector/alumno utilizando un vocabulario más cercano a ellos. En L10, además se empleó un lenguaje coloquial para presentar el tema que luego fue traducido al lenguaje científico.

*“No es de extrañar que, en sus **reacciones típicas el anillo bencénico sirve de fuente de electrones**, esto es, que actúe como **base**.”* (El énfasis está en el original, L10, p. 594).

Continuando con la retórica empleada, no obstante lo señalado anteriormente, en los libros más antiguos (L3-L7) se empleó una más cercana a la apodíctica, ya que se presentó a la ciencia como algo que sucede en los laboratorios. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede en la educación secundaria, en el ámbito universitario (al menos en el que se desarrolló este trabajo de investigación y otros semejantes), el trabajo experimental resulta más cercano a los lectores/alumnos, y consecuentemente son aspectos significativos para ellos. En estos libros se hace un detalle de la metodología y los resultados obtenidos, así como de su interpretación y no solamente de las conclusiones. Los experimentos entonces, se transformaron en argumentos mediante los cuales se informa sobre los diferentes modelos del mecanismo de reacción:

“Como la reacción consiste en la combinación de un hidrocarburo aromático con un protón, el grado de la reacción proporciona una medida directa de la basicidad del hidrocarburo. El benceno es demasiado débil como donador de electrones para

funcionar como base σ efectiva, pero los xilenos y los bencenos con un grado superior de alcoholación, cuando se distribuyen entre n-heptano y ác. fluorhídrico líquido en presencia de una cantidad adecuada de fluoruro de boro, forman complejos que aparecen en la capa de ácido fluorhídrico. Como la estabilidad del complejo σ varía según la naturaleza, el número y la orientación de los grupos alcoholó, es posible hacer una extracción fraccionada de las mezclas. Cuando se deja reaccionar a los tres xilenos con una cantidad limitada de fluoruro de boro en presencia de un exceso de ác. fluorhídrico el m-xileno, la base más fuerte, es el primero en extraerse y el p-xileno es el último.” (L7, 1966, p. 1129).

Los libros más actuales (L8-L18), en tanto, presentaron una retórica más cercana a la magistral, ya que aluden a la imaginación del lector necesaria para visualizar el mundo submicroscópico que le permita seguir la exposición, aunque no se parte de hechos de la vida cotidiana, en alguno de los pasajes se incluyen datos significativos para el futuro profesional, incluso en L13 se incluyeron datos sobre costos de los reactivos.

“Las cetonas (o los aldehídos) también pueden utilizarse algunas veces como agentes alquilantes. El insecticida DDT se prepara a partir del cloral y del clorobenceno.” (L9, p. 504).

“Este tipo de reacción se utiliza en la síntesis de numerosos agentes farmacéuticos, incluyendo el tranquilizante diazepam (Valium).” (L14, p. 532).

“Muchos son los bencenos sustituidos que se encuentran en la naturaleza; algunos que tienen actividad fisiológica son los siguientes (...) Hay muchos otros bencenos sustituidos que no se encuentran en la naturaleza porque han sido sintetizados.” (L18, p. 677).

“Es posible emplear bromo- y yodoalcanos en una alquilación de Friedel-Crafts. Sin embargo, ello no representa una ventaja, además de que estos halógenos, así como los halogenuros de alquilo que de ellos derivan, son más costosos que el cloro molecular y los cloruros de alquilo. (...) Los alquenos son bastante más económicos que los cloruros de alquilo, y su uso en alquilaciones de Friedel-Crafts tiene una importancia industrial significativa” (L13, p. 549).

Además, en estos libros cuando se incluyeron aspectos relacionados con el nivel macroscópico de la Química Orgánica, fueron solamente detalles sobre las condiciones de reacción.

“El cloro y el yodo pueden introducirse en el anillo aromático mediante una reacción de sustitución electrofílica en las condiciones apropiadas, pero el flúor es demasiado reactivo, y se obtienen bajos rendimientos de productos aromáticos monofluorados.

Los anillos aromáticos reaccionan con cloro en presencia de FeCl_3 como catalizador, para producir clorobencenos.” (L11, p. 537).

A partir de L8, mediante la presentación de una ciencia con modelos consensuados, se priorizaron sus funciones explicativa y predictiva, y no la comunicación de la construcción del conocimiento. Igualmente, la mayoría de los autores, también en este caso, enunciaron términos que dieron cuenta de sus concepciones sobre la Epistemología de la disciplina. Por ejemplo:

- En la mayoría de los libros analizados (L3, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L15 y L18) se indicó que mediante la experimentación se prueban, comprueban, confirman, corroboran o demuestran las hipótesis:

“Multitud de nuevas investigaciones experimentales han probado (...)” (L3, p.9).

“En efecto, George Olah (Sec. 6.20) comprobó (...)” (L10, p. 603).

“Esta regularidad se confirma por la determinación experimental de calores de hidrogenación (...)” (L6, p. 135).

“La medida del momento dipolar del nitrobenzeno, corrobora la suposición de que el anillo está parcialmente desprovisto de carga electrónica (...)” (L8, p. 560).

“Melander (1950-57) fue el primero en demostrar que la pérdida del protón no es el paso determinante de la velocidad de la reacción cuando probó que las sustituciones aromáticas en general no están sujetas al efecto de los isótopos. (...)” (L7, p. 1128).

- En L5, además, se señaló y en algunos casos se describió la forma en que mediante la experimentación pueden refutarse las hipótesis:

“Durante largo tiempo se ha aceptado generalmente la interpretación del fenómeno como un mecanismo de adición y eliminación. Semejante teoría cuenta con numerosos hechos atractivos, pero experimentos recientes han demostrado que ya no puede seguir sosteniéndose.” (L5, p. 562).

- En L5, L9, L10, L16 y L18 se pudo evidenciar la forma en que en la ciencia se infiere o concluye a partir de la experiencia:

“En 1936 estudió Price este punto midiendo las velocidades de la reacción de adición y sustitución y encontró que el dibromuro se forma en reacción reversible y, que si se trata de un catalizador de bromación, no pierde ác. bromhídrico para dar directamente 9-bromofenantreno, sino que se disocia de nuevo en fenantreno y bromo, los cuales

reaccionan entre sí, a su vez, por influyo del catalizador presente, originando 9-bromofenantreno. Por consiguiente, parece claro que, aunque puedan existir como entidades químicas semejantes productos de adición no han de formarse necesariamente como intermedios en la sustitución.” (L5, p. 563).

“Como se ha comprobado por medios experimentales que los halógenos determinan que el anillo del benceno resulte menos reactivo, es posible concluir que es más fuerte la atracción de electrones por efecto inductivo que la donación de electrones por resonancia.” (El énfasis está en el original, L18, p. 686).

- Además se mencionó que en la ciencia se argumenta (L5) y se emplean analogías o el pensamiento analógico para generar hipótesis (L3, L18):

“Se han aducido argumentos y analogías, lo mismo en pro y en contra de esta hipótesis, pero la decisión final es difícil” (L5, p. 562).

- En L3, L8, L9 y L10 se señaló que las experiencias son interpretadas o explicadas desde las teorías o modelos históricos o existentes al momento de la edición del libro, ya sea consensuados o no:

“En oposición a la interpretación dada en la página 10 y siguientes de las reacciones de sustitución del benceno, la teoría de Lapworth-Robinson admite no una adición en el doble enlace, sino directamente en el átomo de carbono con el que se ha de reunir el sustituyente.” (L3, p. 28).

- En L3, L5, L7, L8 L9, L12, L14, L16, L17 y L18, se evidenció que los autores presentaron al conocimiento como provisional ya sea porque lo sostuvieron expresamente, por mostrarse dubitativos, o por señalar que todavía existen cuestiones a investigar:

“Entre la variedad de especies electrofílicas presentes en el ácido sulfúrico concentrado, es probable que el trióxido de azufre (...) sea el electrófilo real en la sulfonación aromática.” (L16 p. 489).

- Asimismo, se hizo referencia a descubrimientos de compuestos y reacciones (L7, L12, L16, L17 y L18):

“La alquilación del benceno con haluros de alquilo en presencia de cloruro de aluminio fue descubierta por Charles Friedel y James M. Crafts en 1877.” (L12, p. 418).

- También se indicó que en la ciencia se observan resultados (L7, L9, L10, L11, L12, L14, L16 y L17):

“Así, con frecuencia se observa polialquilación. Por ejemplo, la reacción de benceno con 1 equivalente mol de 2-cloro-2-metilpropano genera p-di-ter-butilbenceno como producto principal, además de cantidades pequeñas de ter-butilbenceno y benceno sin reaccionar.” (El énfasis está en el original, L14, p. 536).

- En L16, también, se dijo que las investigaciones revelan o muestran:

“Los estudios de la velocidad y los productos de la sustitución electrofílica aromática en halobencenos revelan un patrón de reactividad bastante consistente. Los factores de velocidad parcial para la cloración muestran que, con una excepción, todas las posiciones del anillo de fluoro-, cloro- y bromobenceno están desactivadas. La excepción es la posición para del fluorobenceno, la cual es ligeramente más reactiva que una posición única del benceno.” (L16, p. 509).

Por lo tanto, los libros podrían clasificarse en tres grupos según las posiciones asumidas por el autor de acuerdo con su selección lexical:

- 1) L3-L10: comunican una visión de ciencia en donde se plantean hipótesis y la experimentación conducida por dichas hipótesis, sirve principalmente para corroborarlas. A partir de los resultados que son interpretados desde los modelos o teorías preexistentes (de donde surgen las hipótesis a veces gracias al pensamiento analógico) se infiere y se concluye. Los conocimientos son provisionales.
- 2) L11-L14: existen escasas referencias explícitas sobre los modos en que la ciencia se valida ni el lugar que posee la experimentación. En el caso de que se realizaran, eran principalmente consistentes con una visión de ciencia en la cual la injerencia de las hipótesis y conocimientos previos resulta por lo menos dudosa.
- 3) L15-L18: En los libros actuales, los autores retomaron algunos aspectos que se condicen con visiones de la ciencia actuales.

Considerando ahora la construcción colectiva de la ciencia, si bien en todos los libros analizados se comunicó a la Química Orgánica como una actividad llevada a cabo por personas, solamente en los libros más antiguos se encontraron citas parafraseadas (L3-L7 y L10) o alguna sugerencia de ampliación de la información presentada con otra bibliografía a la cual se hace referencia en una nota al pie (L8). Es de destacar el caso

de L3, en el que pudo leerse como algunos científicos trabajan a partir de los aportes realizados por otros:

“(…) las ideas de Lapworth-Robinson están basadas sobre determinaciones y deducciones cualitativas, de forma que, no obstante ser muy ingeniosa y en parte aprovechables, no es de ninguna manera, en sus detalles, una teoría exactamente fundamentada. L. E. Sutton ha elaborado recientemente una base teórica para aclarar los conceptos esenciales sobre los que descansa su teoría (los efectos inductivo y electrómero).” (L3, p. 34).

En los otros textos, solamente se hizo mención de algunos científicos que participaron en la construcción de la ciencia. A diferencia de los libros de texto de ciencia argentinos, utilizados en la educación secundaria, en los paratextos verbales no se encontraron voces diferentes a la del autor. Solamente, como ya se hizo notar en el apartado anterior, en algunos casos (L14, L16, L17 y L18) estos paratextos incluyeron biografías breves de los científicos mencionados en el texto central. En la mayoría de los libros que incluyeron paratextos (L9-L18), los emplearon para intercalar ejercitación (resuelta o no), aclaraciones sobre el tema que se está desarrollando en el cuerpo central para una mejor comprensión del mismo, información adicional sobre la importancia o aplicación de los compuestos estudiados o notas que sobre materiales didácticos complementarios al libro.

Con respecto a los paratextos gráficos, también se evidenció un cambio en las distintas ediciones. En los libros más antiguos, se presentaban resultados de experimentación en tablas (Figura III-14) y gráficos cartesianos (solamente L3) indicando en algunos casos fuentes y autores en el epígrafe del paratexto o en la explicación.

TABLA 20.1 — DISTRIBUCIÓN DE LOS METILBENCENOS ENTRE *n*-HEPTANO Y FH—F₃B, FACTORES RELATIVOS DE SEPARACIÓN

<i>Grupos metilo</i>	<i>Factor</i>	<i>Grupos metilo</i>	<i>Factor</i>
CH ₃	(aprox. 0,01)	1,2,3,4-(CH ₃) ₄	170
1,4-(CH ₃) ₂	1	1,3,5-(CH ₃) ₃	2 800
1,2-(CH ₃) ₂	2	1,2,3,5-(CH ₃) ₄	5 600
1,3-(CH ₃) ₂	20	(CH ₃) ₅	8 700
1,2,4-(CH ₃) ₃	40	(CH ₃) ₆	89 000
1,2,4,5-(CH ₃) ₄	120		

Figura III-14. Tabla empleada para presentar resultados experimentales (la misma es explicada en el texto, en donde se citó la fuente de los datos, L3, p. 1130).

A partir de L9 las tablas e imágenes comenzaron a utilizarse también para resumir información y en algunas las ediciones publicadas desde el año 2000 (L13, L15, L16 y L18), dejaron de emplearse para presentar resultados que pasaron a incluirse al pie de las fórmulas (Figura III-15).

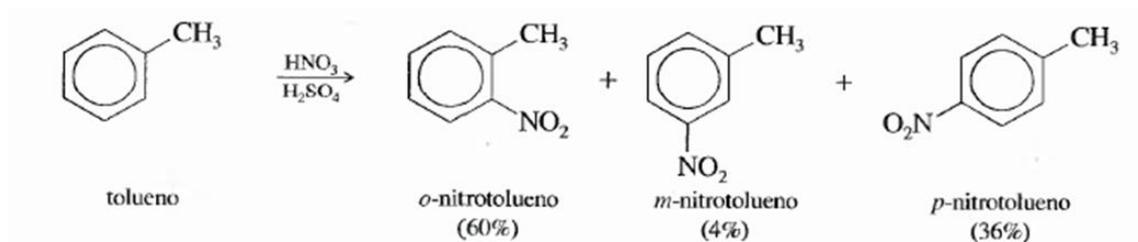


Figura III-15. Forma de presentación de los resultados de obtención de los diferentes isómeros en bencenos sustituidos (L11, p. 728).

Además, a partir de L8 (1969) comenzó a utilizarse el diagrama de orbital, en L11, las imágenes que representan modelos de bolas y varillas, en L12, las que representan los modelos de esferas (*spaced filled*) y en L14, los mapas de potencial electrostático (Figura III-16).

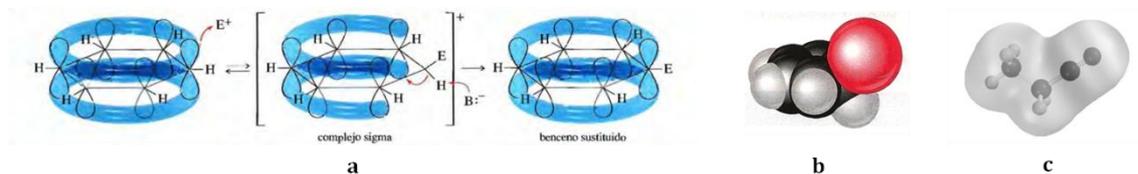


Figura III-16. Imágenes presentadas en los libros actuales. a. Diagrama orbital de la reacción (L15, p.722). b. Modelo de esferas del catión arenio (L12, p. 411). c. Mapa de potencial electrostático del catión propanoilo sobre un modelo de bolas y varillas (L16, p. 494).

Es decir que el cambio en la retórica empleada en los libros también fue coincidente con la variación en el tipo de paratextos gráficos incluidos. Como deja de presentarse a la experimentación como argumento y se pasa a una ciencia en la que la visualización es primordial, comienzan a emplearse mayor cantidad y calidad de fórmulas para ayudar a los alumnos en ese proceso. La ciencia deja de ser macroscópica para convertirse en eminentemente submicroscópica y simbólica, en donde los cambios energéticos constituyen la causa de las reacciones.

A partir del estudio realizado se pudieron diferenciar dos períodos marcados en la naturaleza de la ciencia que se comunica. En los libros más antiguos se presentaba la

experimentación de manera similar a una revisión de bibliografía. En los actuales, los resultados experimentales pasaron a un segundo plan y se priorizó la comunicación de modelos consensuados y consecuentemente, la visualización de nivel submicroscópico. El cambio fue gradual, lo que se evidenció en la selección lexical realizada por los distintos autores a partir de la cual se pudo dar cuenta de las concepciones de ciencia subyacentes. Con respecto a esto último, es importante advertir que en los libros actuales empieza a retomarse el vocabulario de los primeros. Consecuentemente la naturaleza de la ciencia comunicada resulta un poco más cercana a las recomendaciones realizadas por los didactas de la Química.

iii. Consistencia entre las naturalezas de la Química Orgánica comunicadas al desarrollar la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática.

En líneas generales existieron coincidencias en cuanto a la naturaleza de la ciencia comunicada a través de la narrativa histórica y de la presentación de la investigación. Teniendo en cuenta los indicadores utilizados para el análisis pudieron dividirse los libros analizados en cuatro períodos (Cuadro III-3). Analizando la naturaleza de la ciencia mostró que los libros más antiguos presentaron a pesar de lo que pudiera pensarse una naturaleza de la ciencia más cercana a las posturas actuales.

Hacia finales de la década de 1960 se produjo un cambio de retórica para presentar la experimentación, que quizás se debiera a lo que plantearon Wheeler y Wheeler (1982) sobre la inclusión de aspectos ligados a la fisicoquímica, lo que llevó también a que la descripción de los experimentos dejaran su lugar a los diagramas energéticos. Conjuntamente la presencia de la pseudo-historia, mostraron una imagen de la Química Orgánica diferente a la de los libros anteriores, pero compartiendo aun la importancia de las narrativas históricas y la selección lexical realizada para contar la forma en que la ciencia avanza y se valida.

Cuadro III-3. Cambios en la naturaleza de la ciencia comunicada.

Período	Estructura del benceno	Sustitución electrofílica aromática
<p>L1 (1920) / L3 (1943) a L7 (1966) Ciencia de laboratorios, colectiva y provisional</p>	<p>Se utilizó una narrativa histórica recurrente que comunica una imagen de ciencia con controversias y diferentes aproximaciones a un mismo problema, demostrando un carácter provisional del conocimiento. Además se evidenció la forma en la que los conceptos surgen rectificando, reconstruyendo y resignificando los anteriores, señalando que en esta tarea, la experimentación sirve principalmente para corroborar hipótesis Sin embargo, no siempre sucede esto y se pueden postular hipótesis ad-hoc o refutar. Al mismo tiempo se presentó la dilucidación de la estructura del benceno como un trabajo colectivo y cooperativo, aunque a partir de L4 se empezó a resaltar la labor de Kekulé. En forma coincidente las fórmulas utilizadas para representar al benceno correspondieron mayormente a las hipótesis surgidas en el seno de la teoría estructural, que servían para contar la historia y no para representar modelos consensuados.</p>	<p>Siguieron una retórica cercana a la apodíctica (L3-L7), aunque el/los autores estuvieron presentes en la enunciación, y si bien la ciencia resulta ser algo que sucede en los laboratorios (y no en la vida diaria), esta forma de presentarla es significativa para el estudiante universitario. Los conocimientos se presentaron a como provisionales. Se explicitó que el avance científico se debe a la experimentación que se realiza para principalmente corroborar las hipótesis, aunque también pueden refutarse. Además se señaló que los resultados son interpretados desde los conocimientos previos (a veces gracias al uso de analogías), infiriendo y concluyendo. La ciencia se revela como una empresa social por la multiplicidad de voces del discurso en citas parafraseadas. Además de las fórmulas para presentar los mecanismos, se incluyen tablas y gráficos para presentar los resultados de experimentación.</p>
<p>L8 (1969) a L10 (1985) Ciencia para pocos</p>	<p>Presentaron una narrativa fundamentalmente pseudo-histórica, con distorsiones de sucesos históricos y predominio de algunos personajes sobre otros, lo que fue más notable en L10. Igualmente, pudo leerse como a partir de algunas evidencias experimentales existen diferentes formas de interpretarlas, lo que lleva a que a veces no se logren consensos necesarios en el avance de la ciencia. Además, se indicó que a partir de los conocimientos previos se generan hipótesis, las que se corroboran por la experimentación, la que a su vez es interpretada a partir de estos conocimientos previos. También las hipótesis pueden</p>	<p>Comenzaron a utilizar una retórica más cercana a la magistral, por lo que la presencia de la experimentación disminuyó aunque sigue siendo presentada como un modo para corroborar hipótesis. Además, los resultados son interpretados desde los conocimientos previos. También se presentó el conocimiento como provisional. La ciencia se comunicó como un trabajo colaborativo, aunque existieron menos citas parafraseadas. Coincidentemente con la retórica utilizada, comenzaron a</p>

	<p>refutarse o mantenerse a partir de las hipótesis ad-hoc.</p> <p>Son los libros que utilizan más fórmulas para representar al benceno, existiendo una disminución gradual de las fórmulas para contar la historia y aumentan las relacionadas con los consensos arribados sobre la estructura del compuesto.</p>	<p>hacerse uso de las imágenes que representan los orbitales que ayudan la visualización de la reacción. Además, se siguieron incluyendo tablas de resultados pero empezaron a emplearse también para resumir información. También se empezaron a presentar los diagramas energéticos.</p>
<p>L11 (1994) – L14 (2004)</p> <p>Ciencia para visualizar modelos consensuados</p>	<p>La narrativa histórica estuvo casi ausente (salvo en L12), solo se incluyeron algunos datos aislados, que son esencialmente del tipo Whig. También se señaló que la experimentación tiene una función corroboratoria, aunque a veces pueden refutar o generarse hipótesis ad-hoc. Además, se destacaron los aspectos convencionales de la ciencia.</p> <p>Con respecto al trabajo de los científicos, disminuyó el protagonismo de Kekulé en la dilucidación de la estructura del benceno.</p> <p>Coincidentemente, con la escasa importancia atribuida a la historia, en estos ejemplares se presentaron casi únicamente imágenes del benceno que representan aspectos consensuados.</p>	<p>Se utilizó también una retórica casi magistral, con escasas referencias sobre la validación del conocimiento científico. Además, solamente se hizo mención a algunos científicos en la presentación del tema.</p> <p>Con respecto a los partextos gráficos, existieron tablas que resumen resultados, información, y comenzaron a utilizarse representaciones de modelos moleculares y mapa de potencial electrostático.</p>
<p>L15 (2004) – L18 (2008)</p> <p>Ciencia creativa, colectiva y predictiva</p>	<p>El relato histórico fue un poco más extenso (salvo L17), con elementos de la historiografía Whig y pseudo-históricos.</p> <p>También acá la experimentación aparece con función corroboratoria, y también se hizo mención que en algunos casos se plantean hipótesis <i>ad hoc</i>. Se destacó a la ciencia como un proceso creativo.</p> <p>Kekulé no fue el único protagonista e incluso se presentaron voces que cuestionaban la veracidad del sueño que este científico contara en ocasión de un homenaje que le hicieran.</p> <p>Se presentaron imágenes de los modelos consensuados del benceno, salvo en el caso de L18.</p>	<p>Se utilizó, también, una retórica casi magistral.</p> <p>La experimentación fue principalmente presentada con función corroboratoria, señalando que las evidencias experimentales son interpretadas y a partir de ellas se infiere o concluye. Se mostró además el conocimiento como provisional.</p> <p>Existieron científicos en la construcción del conocimiento, de ellos se presentaron biografías breves en paratextos.</p> <p>Las tablas generalmente no presentan resultados, los mismos se incluyen debajo de las fórmulas. Se continúa presentando imágenes que ayudan a la visualización.</p>

En los libros siguientes (L11-L14), se presentaron verdades indiscutibles y atemporales de un mundo submicroscópico a imaginar, ya que no se hacía casi referencia a modelos históricos, se incluyeron pocas palabras que dieran cuenta sobre la forma en que la ciencia avanza.

A partir de L15, esto empezó a revertirse quizás influenciados por los trabajos realizados desde la didáctica de la ciencia, se volvieron a considerar los relatos históricos para presentar el tema, se polemizó sobre la forma en que la creatividad influye el desarrollo científico, se mostró al conocimiento como provisional. Sin embargo, no existe un acompañamiento de las representaciones gráficas, ya que la mayoría se utilizan para representar los modelos consensuados y no se utilizan tablas para resumir resultados experimentales.

Para finalizar, se puede afirmar también en este caso, y como se ha señalado en otro estudio anterior (Abd-El-Khalick y otros, 2008) que el autor del texto tiene un rol fundamental en la naturaleza de ciencia comunicada. Si bien se pudieron detectar características generales de acuerdo con las épocas, a lo largo de estas páginas se ha subrayado las diferencias encontradas y las particularidades que llevaron a destacar a ciertos autores sobre otros.

4. Conclusiones y reflexiones finales.

Este capítulo tuvo el fin de comenzar a *desprenderse de la naturalidad del objeto de estudio* (Chevallard 2005). En otras palabras, empezar a poner distancia para poder pensar, reflexionar y poner en cuestión específicamente los contenidos que se enseñan dentro del sistema didáctico bajo estudio, la forma en que se realiza la textualización y se construye el objeto de enseñanza. Se comenzó entonces desandando los caminos que siguió la enseñanza a través del análisis de los libros de texto.

Se pudo detectar que tanto en la construcción de la estructura del benceno como en la de su reactividad no han sufrido casi cambios desde 1976 (L9). Solamente se evidenció la inclusión de la antiaromaticidad a partir de L14 (2004) y las diferentes formas en que los distintos autores se refirieron a la reacción entre nucleófilos y electrófilos, ya sea

como ataques a un *personaje central* (L9) o como ataques de nucleófilos a electrófilos (L11, L14 y L15) o como interacción y reacción de estas especies.

Con respecto a la estructura del benceno y la definición de aromaticidad, se mantuvo la definición asociada a criterios estructurales o geométricos, energéticos, de reactividad y electrónicos, pero que no incluyeron las propiedades magnéticas de estos compuestos. La diferencia más notable estuvo en la inclusión a partir de L11 aspectos que contextualizan al tema, en la mayoría de las ocasiones por fuera del texto central y por lo tanto, no formando parte de lo que los autores consideraron como objeto de enseñanza. En tanto, acerca de la sustitución electrofílica aromática, en ninguno de los libros posteriores a L9 el mecanismo se complejizó el mecanismo de reacción, sin mencionar que tampoco se hicieron evidentes los aportes de la teoría de orbitales moleculares al respecto. Además, la forma de aproximarse al objeto de enseñanza comparando con la adición electrofílica fue invariante desde L8 (1969).

Acerca de la evolución de la naturaleza comunicada, se pudo observar que los libros más antiguos sostuvieron imágenes más consistentes con las posiciones epistemológicas vigentes. Luego hubo una transición hasta llegar una época en la cual se priorizó la transmisión de verdades ahistóricas, lo que en las ediciones más recientes se fue revirtiendo, pero sin llegar a la problematización del conocimiento presentada en los libros analizados más antiguos. Además, la retórica utilizada para presentar la experimentación que pasó de una apodíctica que lleva al alumno a acercarse a los aspectos macroscópicos de la Química para validar la ciencia, a una cercana a la magistral en la que se priorizan los niveles submicroscópico y simbólico que dan cuenta de los aspectos consensuados de una Química priorizando sus funciones explicativa y predictiva, y no la comunicación de la construcción del conocimiento.

Cabría preguntarse entonces sobre la causa de esta falta de evolución en el objeto de enseñanza y la variación mínima en la naturaleza de la ciencia comunicada en los libros posteriores a L9, sobre todo teniendo en cuenta que en los libros de Química Orgánica Avanzada hubo un cambio en el objeto de estudio y la imagen de ciencia no es la misma que la presentada en los libros de texto de grado. Una posible explicación para

justificar la diferencia es la cantidad creciente de contenidos. Sin embargo, también la masividad y la heterogeneidad de las clases podrían haber influido. Considerando que es poco probable que ni siquiera la mayoría de los alumnos se conviertan en investigadores, los autores de los libros de texto pudieron haber decidido no incluir aquella información más relevante para la investigación que para la práctica profesional. La diferenciación de las audiencias o la posible segmentación del mercado pudieron haber llevado a los autores a escribir:

- libros para estudiantes de diferentes carreras, presentando información sobre las aplicaciones de las reacciones en el futuro profesional, y
- libros para pares (los de Química Orgánica avanzada), en los que se comunican hipótesis y fuentes y toda la información necesaria para el investigador.

Los docentes, entonces, deberían ser conscientes de estas diferencias, para poder planificar la enseñanza y culminar la construcción del objeto de enseñanza. O sea, utilizar una de las plataformas decisionales que poseen a la hora de moldear el curriculum, pensando y adaptando el libro de texto al contexto particular de su aula, haciendo un uso flexible del material didáctico.

Además, deben considerar que los libros de texto esconden mucho más de lo que un lector novel en la disciplina es capaz de detectar, principalmente en cuanto a la naturaleza de la ciencia. Por lo tanto, los docentes deberían poder guiarlos en esa labor, pero para lograrlo, ellos mismos deben estar formados. En este sentido, proponer a los profesores un análisis similar al realizado en este capítulo los ayudaría a acrecentar su conocimiento disciplinar, enriqueciendo a la vez su conocimiento pedagógico.

Así, reflexionando sobre los contenidos que se enseñan, los recursos y estrategias que se pueden desarrollar en una clase, seguramente mejorará la calidad de la enseñanza. Es difícil conocer de antemano los significados que los alumnos construirán al leer un libro de texto, pero sí se puede ser más consciente y responsable al elegirlo, teniendo en cuenta los valores que explícita o implícitamente incluye el texto.

Capítulo IV. Transposición didáctica y conocimiento didáctico del contenido químico a partir del análisis del discurso.



1. La transposición didáctica y el conocimiento didáctico del contenido químico.

En la introducción ya se señalaba que las habilidades que poseen los profesores para enseñar determinado tema están estrechamente relacionadas con su conocimiento didáctico del contenido (CDC), dado que este conocimiento les permite adaptar un contenido disciplinar de manera tal que pueda ser entendido por determinado grupo de alumnos. También, se indicaba que esta transformación adaptativa realizada por el docente sobre el objeto designado para ser enseñado forma parte de la transposición didáctica (TD).

Tanto el CDC como la TD constituyen programas de investigación independientes que comenzaron a delinearse hacia finales de la década de 1980 y principios de la década siguiente. Si bien comparten el objeto de estudio no son coincidentes en sus aportaciones sino que resultan complementarios.

La investigación sobre la TD fue impulsada por el francés Yves Chevallard (2005) y se originó en el seno de la didáctica de las matemáticas. Considera el estudio de las transformaciones que sufre el *saber sabio* hasta convertirse en *saber enseñando*, es decir, las condiciones y los marcos en que se lleva a cabo la conversión del saber erudito al enseñado. Por lo tanto la TD hace referencia a un proceso más amplio –transposición didáctica *sensu lato*– que la transformación del saber realizada en el aula –transposición didáctica *strictu sensu*.

En el caso del CDC, línea de investigación promovida en sus inicios por el estadounidense Lee Shulman (1986), se centra en el papel que posee el docente en dicha transformación. Más específicamente, las investigaciones sobre el CDC poseen dos objetivos principales. Por un lado, establecer los conocimientos que poseen los docentes para enseñar cierto tema o sea para llevar a cabo la transformación en el contexto áulico y por el otro, modelizar la cognición docente. En el escrito fundacional del CDC como programa de investigación, Shulman (1986) indicaba que en este tipo particular de conocimiento docente se incluyen saberes relacionados con:

“(...) los temas más comúnmente enseñados, las formas más útiles de representar estas ideas, las mejores analogías, ilustraciones, ejemplos, explicaciones y demostraciones – en una palabra, los modos de representar y formular la materia de una manera que sea comprensible para otros.” (Shulman, 1986, p. 9).

y agregaba que también involucra:

“(...) entender que es lo que hace que el aprendizaje de algunos temas específicos sea fácil o difícil” (Shulman, 1986, p. 9).

Con el tiempo estas primeras conceptualizaciones fueron reconstruyéndose, ampliándose y delimitándose. Es así que actualmente el modelo más difundido sobre el CDC es el planteado por Magnusson, Krajcik y Borko (1999). El mismo describe al CDC conformado por cinco dominios de conocimientos y creencias:

- 1) Las diversas formas en que puede enseñarse ciencia a un determinado grupo de alumnos. Ya sea mediante un conflicto cognitivo, por descubrimiento, a través de una investigación guiada, enseñanza tradicional u otra.
- 2) Aspectos del currículo científico. Esto es, el conocimiento de los temas de la materia a enseñar y las formas de validación de dicho conocimiento, así como también los conocimientos que posee el docente sobre las razones por las cuales los alumnos deben aprender determinado tema y sobre los programas específicos de la asignatura y su relación con otras asignaturas de la carrera.
- 3) La manera en que los alumnos aprenden temas específicos. Por ejemplo lo que los docentes saben o creen sobre la influencia de los conocimientos previos en la enseñanza, los contenidos que los alumnos deben conocer para comprender determinado tema, las dificultades de aprendizaje más comunes, las concepciones alternativas que sostienen los alumnos.
- 4) Conocimientos sobre la evaluación de determinado tema, tanto sobre los aspectos importantes a evaluar como así también las diferentes estrategias para hacerlo.
- 5) Estrategias didácticas que puedan ser específicas de un tema o de la materia que se enseñe.

A pesar del tiempo transcurrido, las investigaciones actuales sobre el CDC se enfrentan algunos desafíos importantes. Entre ellos está el establecer la relación del CDC con la

práctica áulica y con el aprendizaje de los alumnos (Abell, 2008). En ese sentido, se puede señalar que son justamente estos dominios de conocimientos los que el docente pone en juego para transformar el objeto de saber de manera en que sea comprendido por sus alumnos llevando a cabo la TD en *strictu sensu*. Entonces, el saber enseñado resultante de esta transposición es representado en el texto de clase, cuyo autor principal es el docente debido a la asimetría del sistema didáctico.

En el presente capítulo se desarrollará y describirá una nueva metodología que permita rastrear en el texto de la clase el CDC en uso integrando para tal fin aspectos pertenecientes a los programas de investigación de la TD y del CDC e introduciendo a su vez elementos del *análisis del discurso* (AD). Previamente se fundamentará la necesidad de la metodología en función de los antecedentes existentes de documentación del CDC y las características particulares de los docentes universitarios.

2. Antecedentes y dificultades en la documentación del CDC.

Los estudios sobre el CDC han crecido en los últimos años aunque de manera lenta y laboriosa. Una de las causas de este retraso puede deberse a que el CDC es un conocimiento implícito, haciéndose dificultosa su explicitación. Esto se debe a que un docente puede sostener teorías sobre la acción de dos tipos. Por un lado, las *teorías expuestas* que pueden ser expresadas verbalmente y son las utilizadas los profesores para dar respuesta a cuestionarios y que en general, coinciden con las intenciones o los propósitos que poseen los docentes al enseñar. Por otro lado, las *teorías en uso* que son de carácter implícito y determinan las acciones en la práctica. Las teorías en uso pueden o no ser compatibles con las teorías expuestas y en consecuencia no pueden ser recabadas a través de preguntas directas sobre la práctica (Kane, Sandretto y Heath, 2002). Es por esto que se han utilizado hasta el momento diferentes metodologías (estrategias inferenciales, técnicas de visualización y aproximaciones multimetodológicas) para su indagación y todas ellas han sufrido objeciones (Baxter y Lederman, 1999, Miller, 2007, Cuadro IV-1).

Cuadro IV-1. Metodologías utilizadas para documentar el CDC.

Metodología	Características, ejemplos	Desventajas
Estrategias inferenciales	Utilizan descripciones verbales predeterminadas: <ul style="list-style-type: none"> • Encuestas con escala Likert. • Cuestionarios de opción múltiple. • Cuestionarios de respuesta corta. • Pre y post test para analizar cambios en el CDC. 	<ul style="list-style-type: none"> • Asumen la existencia de una respuesta correcta. • No documentan aspectos no generalizables de la enseñanza. • Pueden no representar exactamente lo que el docente conoce, por la dificultad en la explicitación del conocimiento.
Técnicas de visualización	Proveen una representación externa del conocimiento docente: <ul style="list-style-type: none"> • Mapas conceptuales. • Representaciones pictóricas. • Construcción de analogías. 	<ul style="list-style-type: none"> • Son ambiguos. • La misma representación puede ser utilizada por docentes cuyo CDC sea diferente. • Si los docentes explican su producción pueden cambiar su CDC en la investigación.
Aproximaciones multimetodológicas	Triangulan los datos obtenidos a partir de diferentes fuentes para validar las conclusiones de las investigaciones. Pueden incluir cualquiera de los métodos anteriores y también: <ul style="list-style-type: none"> • Entrevistas. • Recuerdos provocados por los videos de clase. • Observaciones de clases. • Reflexiones. • Análisis de los materiales didácticos. • Discusiones en grupos grandes o pequeños. 	<ul style="list-style-type: none"> • Son demasiado engorrosos y difíciles de replicar. • Proveen al docente múltiples oportunidades para que el docente reflexione y su CDC cambie durante la investigación.

A pesar de sus desventajas, uno de los métodos más difundidos para la documentación del CDC es una aproximación multimetodológica ideada por Loughran, Mulhall y Berry (2004) consistente en dos instrumentos que permiten recabar tanto teorías expuestas como en uso. El primero se trata de un cuestionario de respuestas cortas llamado *Representación del Contenido (ReCo)* con el cual es posible investigar el CDC de las

ideas centrales que los docentes encuestados consideran fundamentales en la enseñanza de determinado tema. La ReCo constituye al mismo tiempo un instrumento para entrevistar a grupos de docentes e indagar sus conocimientos como para representarlos, ya que el investigador hace una síntesis de los cuestionarios llevados a cabo. El segundo instrumento, llamado *Repertorios de experiencia Profesional y Pedagógica o Inventarios* considera la práctica áulica de un contenido particular de la enseñanza complementando la información suministrada por la ReCo. También en este caso se trata de una construcción del investigador que se obtiene utilizando los datos obtenidos desde descripciones realizadas por los propios docentes, surgidos de entrevistas y/o de observaciones de clases, aunque los inventarios son validados con los docentes investigados.

En el contexto latinoamericano (México y Argentina), esta metodología fue adaptada y aplicada con éxito por Garritz y sus colaboradores (Garritz y Trinidad-Velazco, 2006, Padilla, Ponce-de-León, Rembado y Garritz, 2008). En estos casos, las investigaciones comenzaron con la indagación de las ideas centrales sobre determinado contenido y luego se utilizó principalmente la ReCo y no así los Inventarios. Además, se realizaron ligeras modificaciones en las preguntas incluidas de manera que se pudiera indagar sobre aspectos como los ligados al conocimiento sobre las metaciencias y enfoques de enseñanza relacionados con la ciencia, la tecnología y la sociedad (Cuadro VI-2). También, se cambió la forma de aplicación del cuestionario el cual fue contestado individualmente por cada uno de los docentes participantes. En algunos de los casos, las respuestas se analizaron teniendo en cuenta los aspectos epistemológicos y ontológicos subyacentes. En general, la mayoría de las investigaciones realizadas bajo este enfoque corresponden a temas de Química General y documentan el conocimiento de docentes del nivel medio.

Cuadro IV-2. Diferentes formas de documentar la Representación del Contenido.

ReCo (Loughran y otros, 2004)	ReCo (Padilla y otros, 2008)
1. ¿Qué es lo que intenta que sus estudiantes aprendan sobre esta idea?	1. ¿Por qué es importante para sus estudiantes aprender esta idea y qué es lo que intenta al enseñarla?
2. ¿Por qué es importante para los estudiantes aprender sobre esto?	2. Desde un enfoque CTS y desde un contexto histórico, ¿por qué es importante para sus estudiantes aprender esta idea?
3. ¿Qué otra cosa sabe Ud. sobre la idea central? (Que no intenta que sus estudiantes sepan todavía)	3. ¿Qué otra cosa sabe Ud. sobre la historia, filosofía y epistemología de la idea central?
4. Dificultades/limitaciones relacionadas con la enseñanza de esta idea.	4. Dificultades y/o limitaciones conectadas con el aprendizaje de esta idea
5. Conocimiento sobre la forma de pensar de sus alumnos que influyen su forma de enseñar esta idea.	5. Dificultades y/o limitaciones relacionadas con la enseñanza de la idea.
6. Otros factores que influyen en la enseñanza de esta idea.	6. Conocimiento sobre la forma de pensar de sus alumnos que influyen su forma de enseñar esta idea.
7. Estrategias docentes (y razones particulares para usarlas en la enseñanza de esta idea).	7. Estrategias docentes para involucrar a los estudiantes con esta idea (analogías, metáforas, ejemplos, demostraciones, reformulaciones, etc.).
8. Modos específicos para evaluar la comprensión o confusión de los estudiantes sobre esta idea.	8. Modos específicos para evaluar la comprensión o confusión de los estudiantes sobre esta idea.

En ambas versiones de la ReCo se pueden evidenciar los dominios detallados por Magnusson y otros (1999). Así aparecen preguntas vinculadas a:

- Las diversas formas en que puede enseñarse ciencia a un determinado grupo de alumnos: cuarta y sexta pregunta de la ReCo ideada por Loughran y su grupo, y la quinta de la ReCo empleada por el grupo de Garritz.
- Aspectos ligados al currículo científico: tres primeras preguntas de ambas versiones.
- La forma en que los alumnos aprenden temas específicos: cuarta pregunta en la primera de las ReCo y cuarta y sexta pregunta en la utilizada por el segundo de los grupos de investigación.

- El conocimiento que los docentes poseen sobre la evaluación: Octava pregunta de ambas versiones.
- El dominio relacionado con el conocimiento de estrategias didácticas específicas de una determinada idea central: Séptima pregunta de ambas versiones.

El método tal como fuera ideado por Loughran y su grupo presenta las mismas desventajas que las demás aproximaciones multimetodológicas, y en su variante latinoamericana se presentan inconvenientes asociados con la respuesta a la ReCo. Muchas veces a los docentes les resulta difícil expresar y describir lo que hacen durante sus clases y justificar las causas de su accionar. Esto se acrecienta aún más en el caso de los profesores universitarios que generalmente tienen menor formación pedagógica que sus pares de los otros niveles educativos, y por lo tanto cuentan con un vocabulario técnico-pedagógico más limitado para describir sus prácticas. Además, pueden encontrarse diferencias importantes entre lo que se dice que se hace y lo que se hace realmente.

En el contexto de esta tesis, que investiga la enseñanza y aprendizaje de la estructura del benceno y su reactividad en el nivel superior, resulta consecuentemente necesario buscar nuevas aproximaciones metodológicas para documentar el CDC de docentes universitarios. Una de las formas en que se puede hacer un acercamiento a esta problemática y salvar al mismo tiempo algunos de los inconvenientes y desventajas descriptos, es a partir del AD de los profesores en las clases. Hasta el momento, el AD en clases de ciencias naturales ha permitido examinar el saber científico legitimado en el contexto áulico, las orientaciones epistemológicas de este saber y quiénes son los participantes de la construcción de los significados (Kelly, 2007).

En este caso se lo adopta para la investigación del CDC por varias razones:

- 1) En el texto de la clase y a partir de diferentes aproximaciones y mediante diferentes indicadores, el AD permite evidenciar la forma en que se construye no sólo el conocimiento sobre el tema (analizando las relaciones semánticas) y las estrategias didácticas para presentarlo (mediante el estudio de la manera en que los enunciados son producidos e interpretados en una situación de comunicación)

sino que también puede accederse a la forma en que el docente comunica su rol y el de los alumnos. Más específicamente, a partir de lo que dice el docente en el aula puede construirse la *imagen* del que habla y del que escucha (García y Tordesillas, 2001, Gill y Whedbee, 1997).

- 2) Permite documentar a las teorías en uso que determinan las acciones en la práctica y no solamente las expuestas que surgen cuando solamente se responde la ReCo.
- 3) Tanto el conocimiento expuesto como las imágenes del que habla (rol del docente) y del alocutario (rol del alumno) serán las que realmente influyan en la forma en la que los alumnos aprendan.
- 4) Resulta una estrategia mucho más versátil que las observaciones áulicas (aunque se recurra a ellas para completar los registros). La relectura de las clases permite un estudio profundo de los textos y la posibilidad de analizarlos bajo diversas miradas que se complementen entre sí y por distintos investigadores.
- 5) Puede documentarse el CDC sin que este cambie durante la investigación debido a las intervenciones del investigador, tal como sucede en el caso de los *Inventarios*.

Por lo tanto, a partir del AD pudo desarrollarse una nueva metodología útil para documentar el CDC de los profesores que resulta ser complementaria y hasta suplementaria a las tradicionales.

3. Desarrollo de una nueva metodología para documentar el CDC en uso.

En el desarrollo de esta metodología se integran los aportes de los distintos programas de investigación. En los próximos párrafos se relata la forma en que tomando como base el método más difundido para documentar el CDC junto con los aspectos del programa de investigación de TD y utilizando el AD se puede documentar el conocimiento docente relacionado con sus teorías en uso (*CDC en uso*) sobre determinado tema.

a. Detección de las ideas centrales a través de la cronogénesis: Aportes de la TD y el AD.

Los docentes son el último eslabón en la en la textualización del saber y la delimitación del objeto de enseñanza, es decir, son los productores del saber que es enseñado a los

estudiantes. Dicho saber es creado mediante una acción didáctica conjunta, comunicativa y cooperativa del profesor con los alumnos; sin embargo, al ser el sistema didáctico eminentemente asimétrico, el docente es el principal responsable del texto producido en una clase. La responsabilidad surge porque el docente es el que sabe antes y sabe más, ya que conoce, por lo menos, el resto de la materia y puede anticiparse. El docente es el que conduce la progresión temática, la contradicción antiguo/nuevo que se da en el tiempo didáctico, y renueva el saber enseñado para que no fracase la transacción didáctica. A esta evolución del saber enseñado en el tiempo se la denomina *cronogénesis* y se define para un sistema dado. Por lo tanto, para investigarla debemos identificar los momentos en que el saber cambia y se renueva el texto del saber (Chevallard, 2005, Sensevy, 2007).

La cronogénesis puede estudiarse con distintas escalas temporales. Desde una escala macroscópica, que comprenda la consecución de diferentes temas a lo largo de un cuatrimestre o un año, según sea el caso, hasta una microscópica, enfocándonos en el desarrollo de pequeños fragmentos de conocimiento. Tanto en la escala macroscópica como en la microscópica el docente no es el que conduce el cambio. En la primera, las decisiones son tomadas institucionalmente y en la segunda, las decisiones corresponden a los alumnos porque se relaciona con los procesos cognitivos que realizan influidos por lo que dicen el docente y sus compañeros. No debe confundirse el tiempo de los procesamientos cognitivos con el de la construcción del conocimiento. Mientras los primeros corresponden a la escala microscópica, los últimos pueden comprender años, incluso hasta toda una vida. Tomando una escala intermedia o *mesoscópica*, por ejemplo en una clase, como objeto de análisis, el tiempo didáctico es el que rige y es en esta escala que el docente conduce la progresión temática, y por lo tanto el ritmo y la densidad de la introducción de nuevos saberes (Tiberghien, Buty y Le Maréchal, 2005, Tiberghien y Buty, 2007, Tiberghien y Malkoun, 2010).

De esta manera, a través del estudio de la cronogénesis en esta escala temporal intermedia se pueden identificar las ideas centrales de un determinado tema, el tiempo destinado a cada una de ellas y la forma en que estas ideas centrales se introducen. Para analizar la cronogénesis desde el AD pueden utilizarse los *patrones* y

formaciones temáticas (Lemke, 1997). Los *patrones* constituyen una red semántica que se establece entre los conceptos científicos. Como las palabras utilizadas para desarrollar estos conceptos pueden ser distintas según el docente y el grupo de alumnos, se utilizan *ítems* o *términos temáticos* que pueden representar a distintas palabras que refieran al mismo concepto. En tanto las *formaciones temáticas* consisten en pequeños patrones temáticos que son nombradas en una forma convencionalizada dentro del lenguaje científico. Por ejemplo cuando se dice que un profesor está enseñando la *estructura del benceno*, se hace referencia a que el docente está desarrollando esta *formación temática* como un *patrón temático* completo. En otro momento de la clase el mismo docente puede mencionar la *estructura del benceno* relacionándola con otros ítems temáticos pero sin desarrollarla, por lo tanto utilizándola como una *formación temática*.

En consecuencia, para estudiar la cronogénesis, pueden identificarse los momentos de la clase en los cuales el docente introduce cada formación temática y el tiempo destinado a su desarrollo, así como el ritmo que se imprime a la progresión temática. Este estudio revela las formaciones temáticas a las que los docentes otorgan mayor importancia en el transcurrir de su clase. Luego, a partir del reconocimiento de las ideas centrales del tema se puede estudiar el CDC en uso evidenciado en el texto de las clases.

b. La documentación del CDC en uso: Aportes del AD para responder la ReCo.

Para cada una de las ideas centrales detectadas mediante el análisis de las formaciones temáticas introducidas por los docentes en el desarrollo de un tema se puede documentar el CDC en uso empleando el AD. Para hacerlo, se toma como base las propuestas de ReCo y se responde el cuestionario a partir del análisis de los textos orales transcritos de los docentes. En lo que sigue, se describe detalladamente el modo en que se procede, indicando la perspectiva de análisis del discurso y los indicadores a tener en cuenta para responder a cada una de las preguntas del cuestionario.

i. ¿Qué intenta el docente que sus alumnos aprendan sobre la idea central?

Cuando se aplica el ReCo se espera que las respuestas de los docentes indiquen los saberes que un grupo determinado de estudiantes pueden aprender sobre determinada idea central (Mulhall, Berry y Loughran, 2003). Estos saberes son los que luego los docentes enseñarán como una secuencia de oraciones con un significado subyacente. Por lo tanto para responder esta pregunta desde el análisis de lo que se dice en clase se debe investigar la manera en que en esta secuencia de oraciones se relaciona para construir dicho significado, o lo que es lo mismo, como se relacionan semánticamente. Estas relaciones semánticas son las que se revelan en el patrón temático de la idea central. Más aun, puede construirse un patrón temático intertextual en el que se relacionen los textos orales de los distintos docentes al desarrollar determinada idea central (Lemke, 1983). Dentro de los patrones intertextuales existen ítems o términos temáticos que se encuentran más relacionados que otros. Los que se hallan más profusamente relacionados son los *conceptos núcleo* y determinan los elementos centrales sobre los cuales trata el discurso docente (Campos y Gaspar, 2005). Cualquier hablante, en este caso el profesor, presenta estos conceptos altamente relacionados para ayudar a que el oyente, en este caso el alumno, construya su propia representación mental y por lo tanto, la comprenda, y en este caso, también la aprenda (Tomlin, Forrest, Pu y Kim, 1997). De esta manera, mediante los patrones temáticos intertextuales, y los conceptos núcleos, se obtiene la representación de la idea central que sostiene un grupo de docentes y que por lo tanto intentan que sus alumnos aprendan y los apoyos que ellos mismos brindan a los estudiantes para que lo hagan.

El análisis anteriormente descrito sirve para rastrear la red de significados que pretenden los docentes que sus estudiantes aprendan, pero esto no es lo único que los docentes comunican a sus alumnos. Al mismo tiempo que el docente utiliza como medio principal la palabra para enseñar la idea central, emplea simultáneamente otros recursos semióticos (por ejemplo: gráficos, gestos). Entre estos recursos, en las clases de química orgánica, las fórmulas estructurales son de los más importantes. Generalmente, existe más de un tipo de fórmula para determinada sustancia, las

cuales poseen características y ventajas representacionales distintivas. Se puede rastrear en los textos de las clases los modos en que los docentes hacen referencia a estos diferentes tipos de fórmulas para comunicar la ventaja de unas sobre otras y su relación con la sustancia que representan y modelizan.

Otro aspecto clave al reconstruir el saber químico enseñado es el reconocimiento en las explicaciones de lo específicamente relacionado con la naturaleza de la Química Orgánica. O sea, las referencias realizadas sobre los distintos niveles de la química: la macroquímica, perceptible a nuestros sentidos; la submicroquímica subyacente y lo representacional o simbólico (Johnstone, 1991, 1993), así como los niveles del lenguaje químico que el docente utiliza prioritariamente al enseñar el contenido. Es decir, si se comunica con sus alumnos utilizando el nivel 1 (N1), simbólico, el de los nombres y símbolos químicos y el nivel 2 (N2), relacional, que le permite hablar de las sustancias en general o *abstractores* (elemento o compuesto) y desde que términos o teorías del nivel 3 (N3), modélico, dan sentido a los niveles anteriores. Y más aún, si en algún momento utiliza en el nivel 4 (N4) filosófico-epistemológico indicando la forma en que la ciencia se construye (Jacob, 2001).

En síntesis, identificando los siguientes aspectos:

- el patrón temático intertextual,
- los conceptos núcleo,
- las representaciones utilizadas y la forma en que se utilizan,
- los niveles de la química y del lenguaje referenciados,

se puede reconstruir lo que un grupo docentes intenta que los alumnos aprendan sobre determinada idea central.

ii. ¿Por qué es importante para los estudiantes aprender sobre la idea central?

Esta pregunta persigue conocer los propósitos de los docentes al enseñar determinado tema. Su utilidad y relevancia en el contexto de la disciplina como en un contexto más amplio como el académico y profesional.

Cuando un docente desarrolla un tema, al textualizarlo, elige alguno de los múltiples modos de relacionar las distintas formaciones temáticas en un todo coherente. Esta relación indica la manera en que el docente representa la idea central en relación al resto del tema. Además, en el texto del saber enseñado pueden estudiarse los vínculos explícitamente establecidos con otros cursos de la misma carrera, con la vida cotidiana y la forma en que el conocimiento de esta idea central puede ayudarles en la profesión.

iii. ¿Qué otra cosa sabe el docente sobre la idea central?

Esta es una de las preguntas en las que existieron diferencias en las versiones de ReCo aplicadas por el grupo Loughran y el de Garritz. Mientras que el primero utiliza la pregunta para indagar el conocimiento que los docentes tienen sobre el contenido, pero que no es incluido al planificar la enseñanza de determinado tema, el segundo de los grupos se interesa principalmente por el conocimiento que posee el docente sobre la Historia, Filosofía y Epistemología de la idea central.

En este último sentido es que se analiza lo dicho en clase. Se hace uso de esta metodología para dar cuenta de las representaciones de la ciencia, en general, y la Química, en particular. Los docentes comunican a través del vocabulario utilizado y la presencia o ausencia de ciertos episodios en su discurso, determinadas representaciones de la Química. Entonces, analizando la selección lexical realizada y la presencia de vocabulario perteneciente al N4 del lenguaje químico que señala la forma en que la ciencia se construye, así como también la inclusión o no de fragmentos en los cuales el docente narra parte de la historia de la ciencia, hace referencia a la investigación científica y el modo en que se valida el conocimiento, se puede representar la naturaleza de la ciencia comunicada por los docentes.

iv. ¿Qué dificultades están relacionadas con la enseñanza de la idea central?

Esta pregunta apunta a detectar las dificultades que el docente prevé y por lo tanto tiene en cuenta en su planificación y en la textualización del saber desarrollado en clase. Para dar cuenta de estas dificultades mediante el análisis del discurso, se debe

considerar que la clase como interacción *comunicativa y cooperativa* establecida por docentes y alumnos, respeta las máximas de la conversación cooperativa (Grice, 1989):

- Máxima de Cantidad: Que la contribución sea tan informativa como sea necesario de acuerdo con el propósito del intercambio y no más de lo que se requiera.
- Máxima de Calidad: Que lo que se diga no sea algo que se crea falso, ni algo de lo que no se posee evidencia.
- Máxima de Relación: Que la contribución sea relevante.
- Máxima de Modo: Que en lo dicho se evite la oscuridad y la ambigüedad en la expresión, es decir que sea breve y ordenado.

En las interacciones de este tipo (comunicativas y cooperativas) muchas veces se comunica más de lo que realmente se enuncia. Es decir, el significado de cada una de las intervenciones se deriva de lo expresamente dicho y también de lo que no se dijo. A esta diferencia de significados comunicados con respecto a los enunciados se la llama *implicaturas conversacionales*, se las correlaciona con la intención de implicar del hablante y surgen al quebrar alguna de las máximas. Además, solamente pueden entenderse en el contexto de una interacción racional y cooperativa en la que los intervinientes persiguen un objetivo común (Horn, 2005).

En concreto, en la interacción docente-alumno, sucede que generalmente los docentes enuncian un tema varias veces explicándolo de distintas formas. Es decir, son redundantes, y de esta manera, estarían violando la máxima de cantidad ya que hacen que su contribución sea más informativa de lo “supuestamente” necesario. Entonces, en el contexto de una comunicación cooperativa como la áulica, la violación de esta máxima estaría implicando la intención del docente por hacer que sus alumnos comprendan en alguna las aproximaciones utilizadas para explicar el tema los conceptos que está presentando. Por lo tanto, la existencia de aspectos en los que el docente se detiene y utiliza diferentes estrategias para enseñarlos y hacerlos entender, tendrá que ver con que los considere más problemáticos para los alumnos.

También en el discurso del profesor pueden encontrarse llamados de atención o evaluaciones que tienen como fin guiar al alumno en su escucha activa y en la

construcción de significados, destacando aspectos que puedan resultarles difíciles. Si bien en otros escenarios resultarían redundantes, en el contexto áulico resultan relevantes, es decir, cumplen la máxima de modo, al ayudar al oyente para reconstruir el significado del hablante (Sperberg y Willson, 2005).

En síntesis, identificando los conceptos que son explicados a partir de diferentes aproximaciones (mediante analogías, metáforas o ejemplificaciones, entre otras) y reconociendo llamados de atención y los aspectos evaluados se pueden inferir los temas que los docentes consideran más difíciles para sus estudiantes.

v. ¿Qué cosas sabe el docente sobre sus estudiantes que influyen en la enseñanza de la idea central?

Esta pregunta está destinada a recabar las ideas que tienen los docentes sobre sus alumnos. Si se tiene en cuenta que todo discurso tiene una audiencia a la cual va dirigido, una audiencia implicada y construida discursivamente, la identificación de dicha audiencia responderá, entonces, a esta pregunta.

El docente, en su discurso, negocia con el alumno tanto su propia identidad (como se verá más adelante) como la de sus estudiantes. La identidad de los alumnos estará relacionada con las teorías en uso sobre el aprendizaje sustentadas por los docentes. Una de las formas para dar cuenta de ella se basa en el reconocimiento de la cercanía o distancia impuesta en la interacción ya que servirá para entender el lugar que le da al alumno como un *Otro* libre que puede decidir sobre su propia historia y en consecuencia sobre su propio aprendizaje (Meirieu, 2001). Esto se evidencia en marcas textuales como pueden ser el uso del *usted* o el *vos y/o* la forma en que se utilizan los vocativos, es decir la forma en que nombra o llama al interlocutor o destinatario del mensaje (chicos, señores, ustedes, alumnos, entre otros) tanto por parte del docente hacia los alumnos como de los alumnos para con los docentes (Díaz, 2009).

Además, el rol del alumno se puede evidenciar en el papel que tenga la indagación de conocimientos previos, el de los errores en la construcción del conocimiento y la motivación a la participación. Otro elemento para la construcción de esta imagen son

los consejos que el docente ofrece a sus alumnos sobre las estrategias o las formas de aprender mejor o más fácil determinado tema.

vi. ¿Qué otros factores influyen en la enseñanza de la idea central?

Uno de los aspectos que influye sobre la enseñanza y que puede analizarse en el discurso es el clima motivacional del aula ya que uno de los factores fundamentales en la creación de ese clima es justamente el docente. La motivación surge tanto del grado de credibilidad y sinceridad, como también de la cercanía que genere con el auditorio (Huertas, Ardura y Nieto, 2008). Por lo tanto, el rol ejercido por el profesor en la interacción con el alumno, como la legibilidad del texto sobre la idea central, resultan fundamentales a la hora de influir y persuadir al alumno.

Con respecto al rol docente, la imagen construida discursivamente, o *ethos discursivo*, se puede reconstruir porque al mismo tiempo que el docente enuncia determinada información también dice “yo soy esto, yo no soy esto otro y éste es mi lugar”. No es necesario que el docente hable explícitamente de sí mismo, sino que su estilo, su forma de hablar, sus competencias lingüísticas y enciclopédicas alcanzan para dar una representación de sí mismo (Cros, 2004, Amossy, 1999, Maingueneau, 1999).

Como la enseñanza está íntimamente relacionada con el aprendizaje (Fenstermacher, 1989), muchos de los elementos utilizados en el discurso para dar cuenta de la imagen del alumno también sirven para identificar la imagen del profesor. Otro punto importante que revelará la imagen del docente es el esfuerzo que realiza para lograr una comunicación exitosa con sus estudiantes. Un docente preocupado por el vínculo entre el saber enseñado y el aprendizaje del alumno propondrá una macroestructura con una coherencia global marcada en el texto de la clase por títulos, objetivos, reformulaciones del contenido y resúmenes de la información presentada, y otros enlaces retóricos (Cuadro IV-3, Estrada, 2009, van Dijk, 1985). Es decir, la forma en que el docente gestiona la presentación de la idea central y relaciona *lo dado*, lo compartido con sus interlocutores, los alumnos; con *lo nuevo*, el contenido que pretende que sus alumnos aprendan, ayuda a construir la imagen del docente y sus teorías de enseñanza (Sanchez y otros, 1994).

Cuadro IV-3. Enlaces retóricos (García, 2009, Sánchez y otros, 1994).

Enlace retórico	Características
Señal de continuidad	Indica la continuación del tema (Muy bien, entonces...).
Señal de tema	Marca el comienzo de otro tema (Ahora sí vayamos a...).
Identificación de tema	Advierte e identifica plenamente el tema que se introduce (Vamos a ver cuáles son las características de los electrófilos.).
Retorno al índice	Sitúa el discurso en relación al índice inicial (El benceno tiene, como habíamos dicho...).
Recapitulación o reformulación	Se hace referencia a un enunciado emitido anteriormente, para presentarlo de otro modo o para puntualizar el significado final de lo que se trata de explicar. Pueden estar introducidas por explicativos, como <i>es decir, esto es, en otras palabras</i> , o rectificativos, como <i>mejor dicho, (o) más bien, en definitiva</i> o solamente implicar una reiteración de algún aspecto de orden sintáctico o terminológico.
Señal de reagrupamiento	Indican que ha concluido la exposición y va iniciarse otra (Esto que hicimos recién se llama mecanismo general, ¿Estamos hasta acá?).
Señal de superestructura	Refleja la organización global del tema que se está desarrollando, causa/efecto, problema/solución, descripción, comparación, entre otras (cuando empezamos a estudiar la química del benceno, sí o sí, no podemos dejar de pensar en la adición al doble enlace carbono-carbono, o en la adición...).

vii. ¿Qué procedimientos/ estrategias utiliza el docente cuando enseña la idea central?

El lenguaje, como se ha expuesto, no es solamente referencial, es decir, no es sólo utilizado para comunicar información. Además de utilizarse para dar una imagen del interlocutor, de sí mismo y de la asignatura también puede ser empleado para hacer cosas con él, por ejemplo una promesa, una orden o un elogio. Esto significa que en el mismo momento que se dice algo siempre, también se está realizando una acción, aunque más no sea la de afirmar lo que se está diciendo (Austin, 1982).

En el discurso del docente como en cualquier otro, pueden por lo tanto, identificarse los *actos de habla* –lo que se hace con la palabra al mismo tiempo que se la enuncia– utilizados con una intencionalidad comunicativa en un contexto particular. Estos actos pueden ser directos, como cuando se dice *te ordeno que estudies este tema*, o indirectos, si en lugar se dice *sería bueno que estudies este tema* (Searle, 1977).

Algunos de los actos de habla que han sido identificados en el discurso de docentes universitarios argentinos son: exponer, relacionar, sintetizar, argumentar, sugerir, aclarar, elaborar, fundamentar, indagar, corroborar, corregir, ordenar, reformular, aprobar, calificar. En esta línea, las diferentes estrategias de enseñanza comprenderán una secuencia de actos de habla distintiva, o dicho de otro modo, una utilización diferente del lenguaje para *hacer cosas* con él (de la Cruz, Baudino, Caino, Ayastuy, Ferrero, Huarte, Palacio, Reising, Scheuer, y Siracusa, 2000).

En lugar de seguir una aproximación tradicional identificando la intención que se comunica en las proposiciones individuales, estas investigaciones tomaron un enfoque más adecuado para el contexto educativo ya que un sólo acto de habla o *macroacto* puede expresarse varias oraciones en una secuencia lineal. Según Van Dijk (1996):

*“(...) en cuanto hablamos del uso de la lengua, o de que las emisiones se usan como actos de habla, tiene sentido pasar a una consideración de la función pragmática del discurso, y no de oraciones aisladas. Como las oraciones, los actos de habla rara vez ocurren aisladamente, es más frecuente que realicemos **secuencias** completas de actos de habla.”* (p. 63, el énfasis está en el original).

A su vez, pueden reconocerse diferentes tipos de actos de habla según la siguiente clasificación (Searle, 1979, Searle y Vanderveken, 1985):

- Informativos: Corresponden al desarrollo de la idea central y son los que hay que tener en cuenta para describir la forma en que se presenta la información.
- Comisivos: Informan sobre la manera en que los profesores se comprometen con un futuro próximo. En el contexto áulico se relaciona con la anticipación de lo que se va a hacer seguidamente en la clase.
- Directivos: Relacionados con la asimetría del aula y con lo que el docente pide al alumno que haga.
- Expresivos: Dan cuenta del estado psicológico del hablante, causado por un cambio que atañe al mismo y resulta relevante para el oyente, por ejemplo cuando un docente retroalimenta o califica la respuesta de un alumno lo que puede estar ligado a la motivación de los estudiantes.

En las investigaciones sobre el discurso de docentes universitarios también se pudo evidenciar que la presencia de distintas secuencias de actos de habla se relacionaba con concepciones sobre la enseñanza diferentes. Esto es consistente con el hecho de que las diferentes formas de enseñanza poseen un objetivo comunicacional diferente y es este objetivo el que guía la producción de los actos de habla individuales. Al entender la enseñanza como una negociación de significados, el discurso de esta actividad podría incluirse dentro de las que tienen un propósito conversacional deliberativo, cuya meta implica debatir sobre lo que hay que hacer en el mundo. Si, por el contrario, se entiende a la enseñanza como una actividad centrada en el docente con una comunicación unidireccional, el discurso servirá para dar cuenta de cómo las cosas son en el mundo y tendrá un objetivo comunicacional descriptivo (Vanderveken, 2011). Estas dos formas de concebir la actividad docente serán consistentes con el tipo de macroactos empleados. Por ejemplo, cuando los macroactos empleados sean principalmente del tipo informativo, estaremos frente a un objetivo descriptivo.

Por lo tanto, identificar los actos (o macroactos) de habla en el discurso de los docentes, no sólo es útil para dar cuenta de las estrategias que utilizan los docentes para enseñar determinado contenido, sino también para evidenciar las teorías en uso sobre la enseñanza.

viii. ¿Cómo evalúa el docente la comprensión de sus alumnos mientras enseña la idea central?

Los profesores necesitan monitorear constantemente el entendimiento de sus alumnos. Gran parte de ese monitoreo lo realizan a través de preguntas. Sin embargo no todas las preguntas implican un acto de habla evaluativo sino que muchas de ellas pueden ser consideradas como actos de habla de indagación de conocimientos previos, entre otros. Entre las que el docente realmente utiliza para evaluar se pueden encontrar las llamadas *pseudoevaluativas*, que solamente aluden a una mera invitación a confirmar la comprensión, y las *evaluativas* propiamente dichas que intentan apreciar el nivel de comprensión de los alumnos (Sánchez y otros, 1994).

En general, cuando un docente enuncia una pregunta evaluativa, los alumnos responden y la evaluación se completa con la retroalimentación posterior del docente. Las preguntas pueden clasificarse de acuerdo con el nivel de demanda cognitiva (Cuadro IV-4), y por los tipos de contenidos que evalúan (conceptuales o procedimentales).

Cuadro IV-4. Niveles de demanda cognitiva (Rossi, Lorenzo y Polo, 2005).

Niveles de demanda cognitiva	Preguntas que evalúan:
1) Conocimiento y recuerdo de hechos, hipótesis, teorías, terminología y convenciones científicas	a) El conocimiento de hechos y conceptos que se manifiestan por repetición memorística de definiciones, reglas, principios teorías, etc. b) La resolución algorítmica.
2) Comprensión y relación entre los conocimientos científicos.	a) La traducción o reformulación del conocimiento utilizando un vocabulario diferente al usado originalmente. b) Establecimiento de relaciones entre contenidos. c) Comparación y diferenciación. d) Interpretación de gráficos, figuras, fórmulas, etc. e) Fundamentación de la información gráfica.
3) Aplicación del conocimiento científico a situaciones nuevas.	a) Transferencia de conocimientos a situaciones nuevas. b) Aplicación de contenidos a situaciones nuevas en donde se cuestionen ideas alternativas.
4) Análisis, síntesis y evaluación de la información.	a) Capacidad de síntesis. b) Capacidad de análisis. c) Elaboración de juicios. d) Elaboración de metaconceptos. e) Elaboración de inferencias.
5) Aplicación del conocimiento a situaciones nuevas que impliquen la capacidad de seleccionar entre los diferentes aspectos los más adecuados para la resolución de la situación problemática.	a) Interpretación de datos para la resolución de problemas. b) Planteamiento de hipótesis. c) Selección de conocimientos previos para resolver situaciones problemáticas.

Además, es importante analizar el acto de habla evaluativo en su totalidad, incluyendo tanto las preguntas como las retroalimentaciones, ya que de acuerdo con sus características pueden generar diferentes climas que influirán en el aprendizaje del contenido (Huertas y otros, 2008). Los climas de clase pueden ser:

- **Motivantes:** Cuando la evaluación está basada en criterios, es continua, conceptual y de dominio, y la retroalimentación es informativa, contingente y realizada con cierta afectividad.
- **Poco demandantes:** Cuando la evaluación es fundamentalmente conceptual y con criterios abiertos, y la retroalimentación es informativa y de afectividad positiva.
- **Desprotegidos:** Cuando la evaluación es solamente conceptual pero los criterios de evaluación son rígidos, y la retroalimentación es contingente pero poco afectiva.
- **Destructivos:** Cuando la evaluación es normativa, y la retroalimentación no necesariamente es contingente y es poco afectiva.

Tomando, en cuenta el acto de habla evaluativo en su totalidad puede evidenciarse la forma en que el docente piensa la evaluación. Dicho de otra forma, puede comprenderse si el docente entiende a la evaluación como formativa para el alumno o no y los aspectos considerados importantes para ser evaluados.

c. A modo de síntesis: La propuesta metodológica.

La metodología propuesta que utiliza los aportes de la TD y del AD para documentar el CDC en uso, comienza detectando en el texto de la clase las formaciones temáticas desarrolladas. Dichas formaciones temáticas son consideradas como ideas centrales, y para cada una de ellas se responde la ReCo utilizando también el AD (Cuadro IV-4).

Cuadro IV-5. Respuestas al ReCo a través del Análisis del discurso de los profesores en el aula.

Preguntas del ReCo	Análisis del discurso
i. <i>¿Qué intenta el docente que sus alumnos aprendan sobre la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Patrón temático de la idea central • Conceptos núcleos del patrón temático • Representaciones utilizadas • Referencias a los distintos niveles de la química y lenguaje químico utilizado
ii. <i>¿Por qué es importante para los estudiantes aprender sobre la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Relación con otras ideas centrales • Relación de la idea central con otros cursos/ vida cotidiana/ profesión
iii. <i>¿Qué otra cosa sabe el docente sobre la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Presencia del N4 del lenguaje químico, referencias a la validación del conocimiento (papel de la observación, del experimento, del científico, métodos) y a la investigación científica • Presencia de la historia de la ciencia
iv. <i>¿Qué dificultades están relacionadas con la enseñanza de la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Concepto que se explica a partir de diferentes aproximaciones (analogías, metáforas, ejemplos) o sobre el cual existe un llamado de atención o que es evaluado (implicaturas conversacionales)
v. <i>¿Qué cosas sabe el docente sobre sus estudiantes que influyen en la enseñanza de la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Concepciones sobre el aprendizaje: Rol de los estudiantes (conocimientos previos, errores, motivación, consejos para un mejor aprendizaje)
vi. <i>¿Qué otros factores influyen en la enseñanza de la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Rol del propio docente: <i>Ethos</i> discursivo. • Macroestructura y gestión de la idea central (enlaces retóricos)
vii. <i>¿Qué procedimientos / estrategias utiliza el docente cuando enseña la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Actos de habla.
viii. <i>¿Cómo evalúa el docente la comprensión o no de sus alumnos mientras enseña la idea central?</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Acto de habla directivos: Tipos de preguntas utilizadas, demanda cognitiva de las tareas. • Tipo de retroalimentación realizada, clima generado.

4. Conclusiones y reflexiones finales.

Debido a las dificultades metodológicas existentes para documentar el CDC y a las características particulares de los docentes universitarios fue necesario desarrollar una nueva metodología para capturar el conocimiento que los docentes ponen en juego en el contexto áulico cuando enseñan. En este sentido el AD resulta ser una herramienta potente para acercarse a las prácticas áulicas e indagar el CDC en uso de los docentes de forma tal que luego pueda ser accesible para ellos mismos y/o para otros profesores y por lo tanto puedan emplearlo para repensar y reflexionar sobre sus propias prácticas.

Esta metodología, si bien no informa sobre el conocimiento expuesto del docente, si puede hacerlo sobre el conocimiento en uso empleado en determinado contexto y con determinados alumnos. Por lo tanto informa sobre el CDC que finalmente incidirá sobre el aprendizaje de los alumnos. De esta manera, uno de los desafíos, a los que se enfrenta la investigación sobre el CDC, se encuentra resuelto.

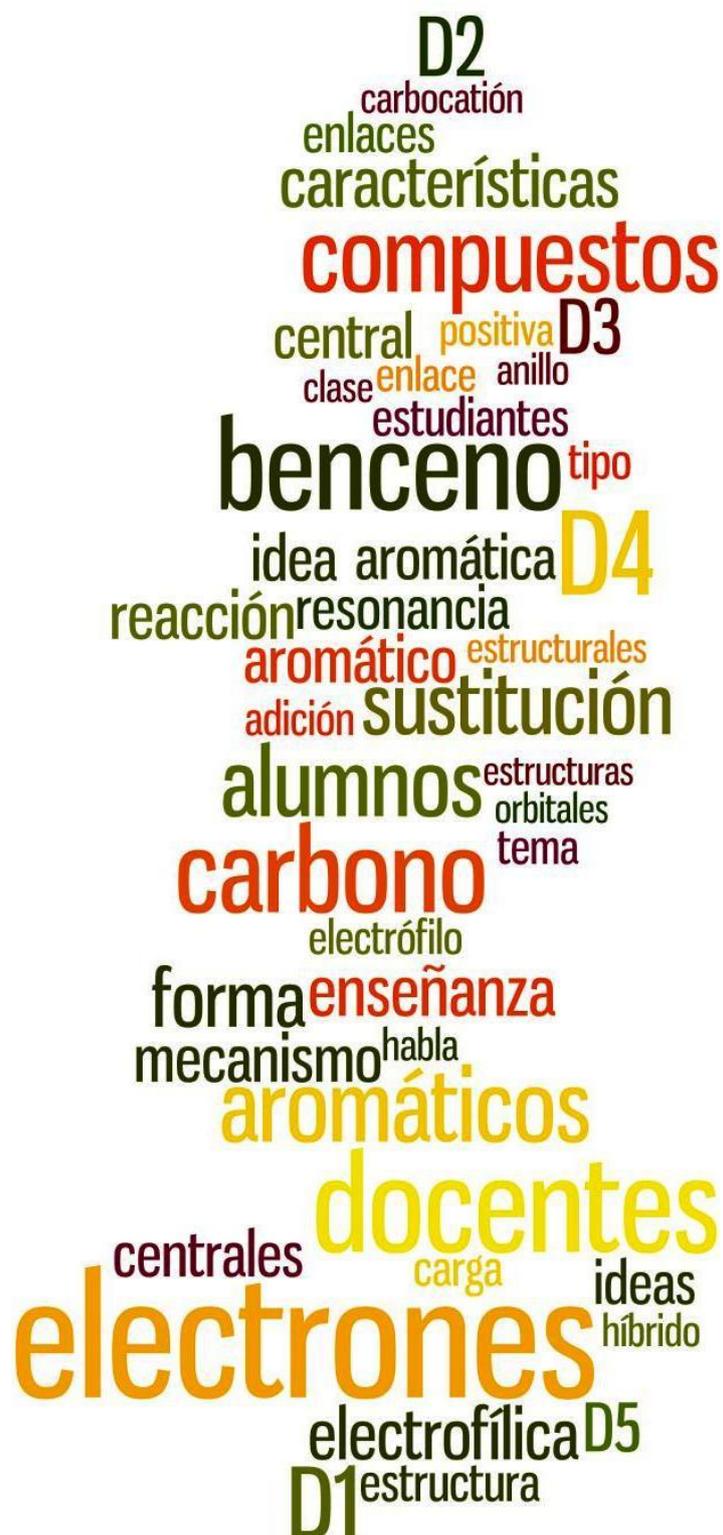
Asimismo, esta forma de acceder a los conocimientos docentes resulta ser más informativa que los inventarios propuestos por el grupo de Loughran porque la mirada de los textos de las clases desde distintas perspectivas permite detectar aspectos que no pueden obtenerse en las entrevistas y observaciones de clases. Incluso, se puede documentar el conocimiento de un grupo de docentes y no solamente de docentes individuales, tal como se plantea en dichos inventarios.

Dentro de las desventajas podría señalarse que no todos los docentes están dispuestos a dejar entrar a los investigadores a sus aulas y esto debe ser trabajado con especial atención. Sin embargo, esta desventaja es compartida por las observaciones de clases y por cualquier registro de clase. Además, al igual que las videograbaciones, la principal dificultad radica en la transcripción de los registros, dado el tiempo que se requiere para convertir los textos orales en escritos sin perder la especificidad del contenido.

Por lo tanto, a pesar de la laboriosidad y complejidad que conlleva el AD constituye una estrategia valiosa que hace que merezca la pena adentrarse en las profundidades

de la palabra para conocer más sobre el conocimiento docente y la forma en que este influye en el aprendizaje de los alumnos en la construcción del saber enseñado.

Capítulo V. El conocimiento didáctico en uso sobre la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática.



1. La investigación sobre la transposición didáctica y el conocimiento didáctico del contenido de Química Orgánica.

La importancia que poseen las investigaciones que documentan la transposición didáctica (TD) *strictu sensu* o el conocimiento didáctico del contenido (CDC) sobre algún tema específico radica en la posibilidad de ser trasladados rápidamente a las aulas. Como se indicaba en el capítulo anterior, este tipo de investigaciones pueden servir como andamiaje para planificar la práctica áulica y de esta manera, para mejorar la enseñanza, al tener en cuenta lo que otros docentes ya hacen o conocen sobre determinado tema (Bucat, 2004). A pesar de la trascendencia que tienen las investigaciones sobre TD y CDC, al igual que cualquier tipo de estudios sobre la educación de Química Orgánica en el nivel superior constituyen un área de vacancia.

En las escasas investigaciones sobre la TD en Química Orgánica se ha evidenciado la existencia de una importante distancia entre el saber sabio y el saber enseñando, debido a que mientras que el saber sabio avanza principalmente gracias a la química cuántica, el saber enseñado continúa fundamentándose esencialmente a partir de la teoría electrónica de enlace de Lewis-Langmuir y las aproximaciones termodinámicas macroscópicas (Lafarge, 2010). También se señala que la secuenciación del saber realizada en el aula, desde la década de 1960, considera la clasificación de los compuestos en familias con grupos funcionales característicos y de los mecanismos de reacción correspondientes a cada una de ellas, siguiendo la transposición realizada por libros de texto (Barlet y Plouin, 1997, Wheeler y Wheeler, 1982).

La importancia que han adquirido los mecanismos de reacción en la enseñanza de esta asignatura ha influido en los estudios sobre el CDC de Química Orgánica ya que los únicos reportados refieren a ellos. Las investigaciones documentaron el conocimiento de docentes australianos (Ladhams, 2004), franceses (Lafarge, 2011) y argentinos (Farré, Blanco, Shmidt y Lorenzo, 2010) utilizando diferentes metodologías. Con los docentes australianos se utilizaron entrevistas semiestructuradas, al igual que con los docentes franceses, además en el primer caso se trianguló la información obtenida con observaciones de clases. En tanto, con los docentes argentinos se empleó la ReCo ([Capítulo IV, p. 178](#)), la cual fue respondida en forma individual.

Independientemente de la nacionalidad los profesores, todos coinciden en que al enseñar los mecanismos de reacción cuentan “una historia”, para que los alumnos puedan visualizar “como en una película” la reacción a nivel molecular. Además, sostienen que este tema puede ser utilizado por los estudiantes como una herramienta para no memorizar los diferentes tipos de reacción vistos en la asignatura, porque su estudio permite relacionar diferentes contenidos de la materia. Incluso, conocer sobre los mecanismos de reacción, les permite predecir lo que pasará en las diferentes reacciones químicas, aunque los profesores franceses indican que esto último resulta particularmente difícil. Por lo tanto y a pesar de las dificultades, los docentes han referido que al enseñar intentan también comunicar que el aprendizaje de los mecanismos de reacción implica una forma de acercarse a la Química Orgánica en su totalidad. De hecho, los mecanismos de reacción son reconocidos como subyacentes a la secuenciación de contenidos conceptuales de la Química Orgánica y es por esto que guían la organización de contenidos.

Además los docentes señalaron como obstáculos para la enseñanza de este tema los ligados a aspectos relacionados con lenguaje químico, fundamentalmente por la profusión de nuevos términos (electrófilo, nucleófilo, entre otros) y símbolos (por ejemplo: flechas curvas de movimiento electrónico, carga formal, representaciones de estructuras tridimensionales). Asimismo mencionan que estos problemas se hacen principalmente presentes cuando los alumnos intentan memorizar en lugar de relacionar los temas de Química Orgánica.

Más allá de estos estudios sobre la TD, que son de corte general, y que describen las características de la textualización y la secuenciación de los contenidos de la Química Orgánica y los trabajos citados que documentan los conocimientos docentes sobre los mecanismos de reacción, no existen investigaciones que se enfoquen sobre la TD o el CDC de algún mecanismo específico. En este sentido y con el objetivo de contribuir a la mejora de la enseñanza es que en el presente capítulo se documenta el conocimiento docente sobre la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática que se evidencia en el saber enseñado, empleando la metodología descrita precedentemente que hace uso del análisis del discurso ([Capítulo IV, p. 180](#)). En ese

sentido, cabe aclarar que no es propósito de este estudio ni evaluar los conocimientos químicos ni las estrategias de enseñanza empleadas por los docentes participantes, sino conocer y comprender los procesos y las diferentes interacciones que se establecen entre profesores y estudiantes en la práctica educativa.

2. Metodología.

a. El escenario de investigación.

Si bien en la introducción se describió de modo general el primer curso universitario de Química Orgánica en la Facultad de Farmacia y Bioquímica, se puede añadir que específicamente para documentar el CDC en uso de los docentes, los textos orales se obtuvieron a partir de las sesiones completas de cuatro horas duración de clases obligatorias durante el año 2007. Las mismas tuvieron lugar en aula tipo anfiteatro, sin más recursos que el pizarrón y la guía de problemas. Los grupos de clase estaban constituidos por alrededor de ochenta alumnos a cargo de un jefe de trabajos prácticos o ayudante de primera y de uno a tres ayudantes de segunda. Como el temario y los ejercicios se establecen previamente, todas las audiograbaciones y observaciones se realizaron durante la misma semana de clases.

b. Participantes.

Del total del *staff* docente (12 mujeres y 2 varones), participaron voluntariamente cinco jefas de trabajos prácticos cuyas características se muestran en la Cuadro V-1.

Cuadro V-1 Características de las docentes.

Docente	D1	D2	D3	D4	D5
Experiencia docente (años)	33	28	4	4	0
Formación docente	si	si	en curso	no	no

Dado que el estudio propuesto es cualitativo, la muestra fue elegida de manera tal que pudiera recabarse la mayor cantidad de información posible debido a la heterogeneidad de las participantes. Todas eran graduadas universitarias de las carreras de Farmacia y/o Bioquímica que se desempeñaban o habían desempeñado en proyectos de investigación científica. Además, algunas habían participado de un

Programa de formación y capacitación docente para el profesorado universitario que ofrece la Facultad.

c. Procedimiento.

Se audiograbaron y observaron cinco clases correspondientes al tema Compuestos Aromáticos, la séptima de un total de catorce (excluyendo las dos semanas, octava y decimosexta, en las que se toman los exámenes promocionales y no se dictan clases). Luego, se transcribieron los registros completos a formato electrónico considerando la información recogida durante las observaciones presenciales no participantes.

Seguidamente, se identificaron las ideas centrales analizando las clases completas detectando las formaciones temáticas desarrolladas durante las mismas, teniendo en cuenta el ritmo de introducción y el tiempo de desarrollo. De esta manera se identificaron las ideas centrales desarrolladas en las clases.

Finalmente, se respondió la ReCo analizando los discursos de las docentes ([Cuadro IV-5, p. 194](#)). Se estudiaron las dos primeras ideas centrales (*Características estructurales del benceno y de los compuestos aromáticos, y del mecanismo de la sustitución electrofílica aromática*) debido a que fueron las únicas dos desarrolladas por todas las docentes observadas recurriendo a una explicación con un gran despliegue de recursos didácticos estableciendo las pautas para el desarrollo del tema y la posterior resolución de ejercicios y problemas.

En las respuestas a las preguntas de la ReCo se transcriben citas textuales de episodios seleccionados de cada uno de los cursos en los que se desempeñaban las docentes que participaron en la investigación. Se subrayaron, aquellas frases y/o términos que actúan como indicadores de la dimensión analizada.

3. Resultados y discusión.

a. Ideas centrales del tema compuestos aromáticos.

El análisis permitió detectar las ideas centrales (IC) que se muestran en el Cuadro V-2, las cuales fueron desarrolladas por la mayoría de los docentes, aunque no por todos.

Cuadro V-2. Temario curricular vs. Saber enseñado.

Temario analítico: Compuestos Aromáticos	Ideas centrales desarrolladas
<p><i>Benceno y Derivados:</i> Estructura y estabilidad del anillo bencénico. Descripción orbital del benceno. Carácter aromático. Regla de Hückel. Compuestos aromáticos no clásicos. Nomenclatura de los derivados del benceno.</p> <p><u>Reacciones: Sustitución electrofílica aromática:</u> 1) Nitración. 2) Sulfonación. 3) Halogenación. 4) Alquilación de Friedel-Crafts. 5) Acilación de Friedel-Crafts y reacción de Gattermann-Koch. Mecanismos y diagramas energéticos. Clasificación y efecto de los sustituyentes. Orientación y reactividad. Orientación y síntesis. Orientación en bencenos disustituídos.</p> <p><i>Arenos:</i> Estructura y nomenclatura. <u>Preparación:</u> 1) Alquilación de Friedel-Crafts. Limitaciones. 2) Acilación de Friedel-Crafts seguida de reducción: Reacciones de Clemennssen y de Wolf-Kishner. 3) Conversión de una cadena lateral. <u>Reacciones:</u> 1) Hidrogenación. 2) Oxidación. 3) Sustituciones aromáticas electrofílicas: nitración, halogenación, etc 4) Sustitución en la cadena lateral: halogenación por radicales libres. Mecanismo y diagrama energético. Estabilidad de los radicales libres. <u>Alquenilbencenos:</u> síntesis.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos 2. Sustitución electrofílica aromática <ol style="list-style-type: none"> a. Mecanismo b. Diagrama energético 3. Ejemplos de sustitución electrofílica aromática 4. Nomenclatura 5. Reactividad y orientación de los derivados del benceno <ol style="list-style-type: none"> a. Predicción por mecanismos de reacción b. Predicción por efectos electrónicos del sustrato 6. Transformaciones 7. Reacciones de caracterización 8. Reacciones de la cadena lateral 9. Síntesis y reacciones de fenoles

Como puede verse, existió una gran coincidencia con el temario analítico presente en la *Guía de resolución de problemas*, lo cual está relacionado con que en las clases se explican y resuelven los ejercicios presentes en la guía y además existe un acuerdo entre los docentes sobre los contenidos a desarrollar en cada una de las clases. Sin embargo, la coincidencia no es total cuando se analiza el ritmo de introducción y el tiempo destinado a cada formación temática. Cada docente opera sobre el tiempo de la clase de manera diferente y esto brinda detalles sobre sus elecciones áulicas.

En el Cuadro V-3 se observa la duración (expresada en minutos) y la secuenciación de las ideas centrales (indicados con el número de orden de la lista precedente, Cuadro V-2) desarrolladas durante cada una de las clases. También se indica el tiempo efectivo de clase, esto es el tiempo destinado por el docente al desarrollo del tema, el cual llevó entre tres horas y tres horas y dieciocho minutos según el caso. Si una formación temática fue desarrollada simultáneamente con otra, esto fue indicado entre paréntesis. Por ejemplo, en el caso de D1 cuando explicaba la idea central sobre transformaciones (IC6) mencionó los tipos de sustitución electrofílica aromática (IC3) y las reacciones de arenos (IC8), entonces ambas se indicaron entre paréntesis de la siguiente manera: **6 (3,8)**.

Cuadro V-3. Cronogénesis. Desarrollo de las distintas ideas centrales (1 a 9, los números coinciden con los indicados en el Cuadro V-2) en el tiempo por los distintos docentes.

D1 (2 hs. 59 min.)	D2 (3hs.)	D3 (3 hs.)	D4 (3 hs. 16 min.)	D5 (3 hs. 18 min.)
1: 27 min.	1: 7 min.	1: 10 min.	1: 32 min.	1: 9 min.
↓	↓	↓	↓	↓
2: 30 min.	2: 16 min.	2 a: 9 min.	2: 10 min.	2 a: 21 min.
↓	↓	↓	↓	↓
4: 12 min.	3: 26 min.	3: 43 min.	3: 12 min.	2 b: 5 min.
↓	↓	↓	↓	↓
5 b: 60 min.	4: 4 min.	2 b: 4 min.	5 b: 3 min.	3: 15 min.
↓	↓	↓	↓	↓
5 a: 17 min.	5 a: 24 min.	2 a: 11 min.	2 a: 15 min.	5 b (4): 60 min.
↓	↓	↓	↓	↓
6 (3, 8): 33 min.	5 b: 12 min.	5 a (4): 15 min.	2 b: 16 min.	5 a: 58 min.
↓	↓	↓	↓	↓
7(8): 20 min.	5 a y b: 30 min.	5 b: 10 min.	3: 12 min.	6: 22 min.
	↓	↓	↓	↓
	7: 1 min.	5 a y b: 24 min.	5 b: 23 min.	3: 8 min.
	↓	↓	↓	
	5 a y b: 25 min.	3: 4 min.	5 a: 28 min.	
	↓	↓	↓	
	3: 20 min.	8: 11 min.	5 b: 8 min.	
	↓	↓	↓	
	8: 3 min.	9 (7): 7 min.	5 a y b: 15 min.	
	↓	↓	↓	
	3: 1 min.	5 a y b: 24 min.	3: 12 min.	
	↓	↓	↓	
	6 (9): 14 min.	6: 8 min.	6: 10 min.	

En el Figura V-1 se refleja el ritmo distintivo de progresión temática. Es de destacar que las docentes con mayor y menor experiencia presentaron semejanza en el ritmo y fueron las únicas que le destinaron alrededor de una hora de clase a la explicación de la forma en que se dará una nueva sustitución sobre un benceno ya sustituido teniendo en cuenta los efectos propios del sustrato.

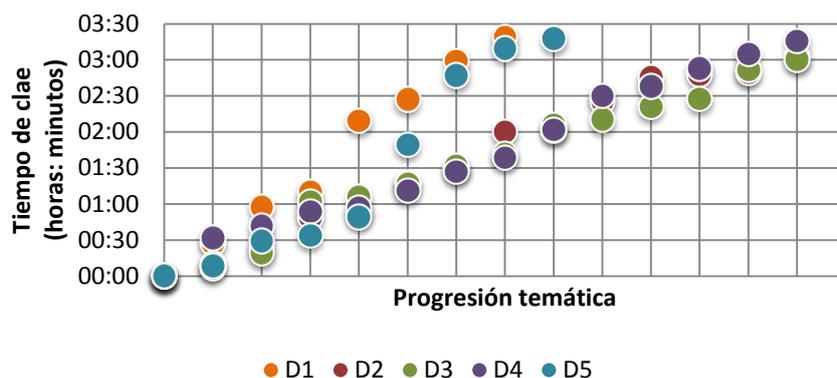


Figura V-1. Ritmo de introducción de las ideas centrales por los docentes (D1 a D5) en las clases.

Con respecto al porcentaje de tiempo destinado a cada idea central, se pudo constatar que si bien existieron diferencias individuales (Cuadro V-3) en las clases principalmente se profundizó en el tratamiento de la reactividad y orientación de los derivados sustituidos del benceno. En promedio se destinó un 46 % del tiempo para el desarrollo de esta idea central y la segunda formación temática priorizada en promedio fue la de los tipos de reacción, seguido de cerca por la explicación de la sustitución electrofílica aromática (Figura V-2).

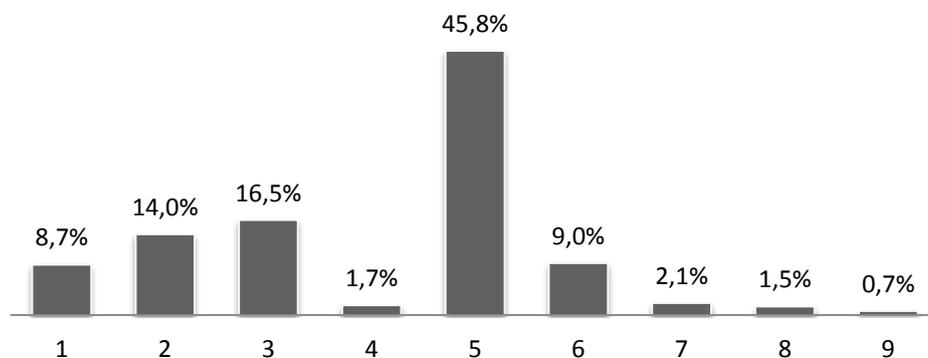
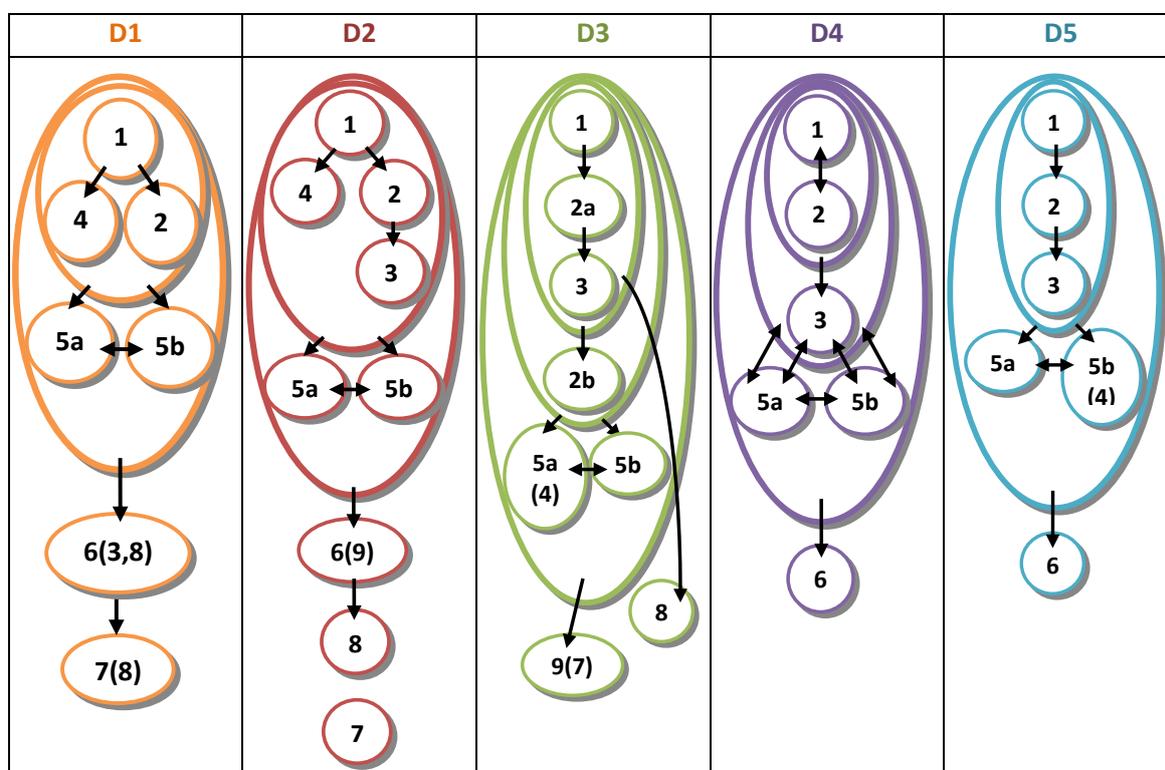


Figura V-2. Promedio de los porcentajes del tiempo de la clase destinados para desarrollar las distintas ideas centrales (Los números de las ideas centrales -1 a 9- corresponden a los indicados en la Cuadro V-2).

Si bien pudo observarse que en varias de las clases algunas ideas centrales fueron retomadas, sólo D3 las desarrolló primero teóricamente y luego las aplicó en la realización de los ejercicios. Salvo este caso, los ejercicios fueron incluidos en las explicaciones de las distintas ideas centrales. En este sentido, otra de las decisiones que las docentes tomaron en la enseñanza (además de la secuenciación y el tiempo dedicado a cada IC) fueron las relaciones que establecieron entre las diferentes ideas centrales (Cuadro V-4).

Cuadro V-4. Relaciones entre las ideas centrales (los números corresponden a los indicados en Cuadro V-2) establecidos por las docentes (D1 a D5) en sus clases.



En la progresión temática conducida por D4 se plantearon más relaciones de ida y vuelta entre las ideas centrales. De hecho, las primeras dos se desarrollaron íntimamente relacionadas. Sin embargo, la razón de la profusión de vínculos entre la idea sobre los tipos de sustitución electrofílica aromática (IC3) y la reactividad y orientación en la sustitución electrofílica aromática sobre derivados del benceno (IC5) estuvo en un *bloqueo* en la comprensión (Chevallard, 2005). Es decir, la docente introdujo un objeto de saber demasiado nuevo en la progresión temática y los alumnos no lograron entenderlo y por lo tanto, manifestaron en sus intervenciones su

dificultad para seguir la explicación. En consecuencia, debió establecer nuevas conexiones para superar el bloqueo y facilitar la elaboración retroactiva del saber enseñado.

En todos los casos, los lazos establecidos por las docentes entre las ideas centrales fueron de dos formas alternativas pero no excluyentes:

- 1) La docente, después de haber desarrollado una idea central como un patrón temático completo la retoma solamente nombrándola (se señala con subrayado).

Por ejemplo:

D1: “Bueno, vamos a volver un poquito a los ejemplos que ya analizamos. Teníamos anisol, que habíamos dicho que era más reactivo que el benceno y el benceno más reactivo que el benzaldehído, ¿sí? En el, en el anisol, el grupo sustituyente, que es el resto alcoxilo, lo habíamos definido como un activante frente a la sustitución electrofílica aromática y a su vez orientador orto para. Y en el caso del benzaldehído, el grupo formilo, lo habíamos definido como desactivante, orientador a meta”.

D2: “Evidentemente acá lo que tenemos es una parte de la molécula que cumple con las características aromáticas que es la parte del anillo, y ese anillo tiene un agregado, que no le quita al anillo las características de aromático, ¿mh? Tiene una parte de la molécula que es aromática. Tiene las características que van a reaccionar con reactivos electrofílicos para dar preferentemente reacciones de sustitución y no de adición.”

D3: “En general todas las reacciones estas, de sustitución electrofílica aromática, tienen la primera etapa con mayor energía de activación que la segunda, excepto la sulfonación, ¿sí? En la sulfonación, los dos lomititos, ¿sí? Los dos estados de transición, que están separados por el intermediario, son prácticamente de la misma altura, ¿sí?”

D4: “Entonces, ahora, ¿qué nos falta ver? Dijimos que es activante, desactivante, para la SEA, o sea, para la sustitución electrofílica aromática. Bien, entonces ahora lo que tenemos que hacer es una sustitución electrofílica, ¿de quién?, de alguno de estos, ¿sí?, grupos, digamos grupos, de estos bencenos sustituidos. ¿Está bien? Digamos, vamos a obtener un benceno disustituido, ¿está bien? Porque parto de un monosustituido y voy a obtener un disustituido, ¿sí? Depende del grupo del que parta, o sea, del benceno sustituido que parta es si va a ser más reactivo o no ¿Qué quiere decir que sea más reactivo? Que en este diagrama que habían visto, ¿sí? La energía de activación, si va a ser mayor o menor, ¿está bien? Eso sea que sea más reactivo o menos reactivo, ¿está bien?”

D5: “Entonces, una de las sustituciones electrofílicas aromáticas, la nitración, los reactivos que utilizamos ácido nítrico y ácido sulfúrico, voy a obtener el nitrobenceno. Y el electrófilo era el ion nitronio”.

- 2) Otro modo de relacionar las ideas centrales es la que se establece entre ítems semánticos compartidos, la cual fue efectuada por todas las docentes. Para ejemplificar se citan párrafos en donde la D1 vuelve a referirse a las características estructurales de los compuestos aromáticos (IC1) al desarrollar la sustitución electrofílica aromática (IC2) y cuando la D3 relaciona los tipos de sustitución electrofílica aromática (IC2) con las reacciones de la cadena lateral de los compuestos aromáticos (IC8).

D1: "Este carbono, es un carbono sp^3 , ¿sí? Acá, tanto carbono A como carbono B, son carbonos sp^2 , ¿sí? El carbono A sigue siendo sp^2 , porque en definitiva, es el carbono del carbocatión, pero el carbono dónde se formó la unión carbono electrófilo pasó a ser sp^3 , ¿está bien? Entonces, el carbocatión es cíclico pero no es plano. Esto quiere decir que esa capa cerrada de electrones π desapareció. Una de las tres condiciones para que un compuesto sea aromático, ya no se cumple."

D3: "Fíjense que acá cuando tengo, después de acilar, ubíquense, benceno, acilación de Friedel y Crafts, obtengo el compuesto acilado, ¿sí? ¿Está bien? Que es el COMe, que está ahí arriba, ¿sí? Muy bien.

Fíjense que hacia abajo yo tengo una línea que dice cinc, mercurio, clorhídrico, ese es un agente reductor, y fíjense, que lo que se va a generar es un alcano. Ese reactivo... reduce específicamente al grupo carbonilo, ¿sí? Es un reductor del grupo carbonilo, y ese es la reacción de Clemmensen, ¿sí?"

b. Conocimiento didáctico en uso de las características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática.

Para una mejor comparación del CDC en uso de las dos ideas centrales se presenta las respuestas a la ReCo y luego las respuestas a partir del AD realizado de los textos de las distintas clases.

i. ¿Qué intenta el docente que sus alumnos aprendan sobre las características estructurales del benceno, de los compuestos aromáticos y del mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

En las Figura V-3 y V-4 se presentan los patrones temáticos intertextuales construidos a partir de los discursos de las docentes para cada una de las ideas centrales.

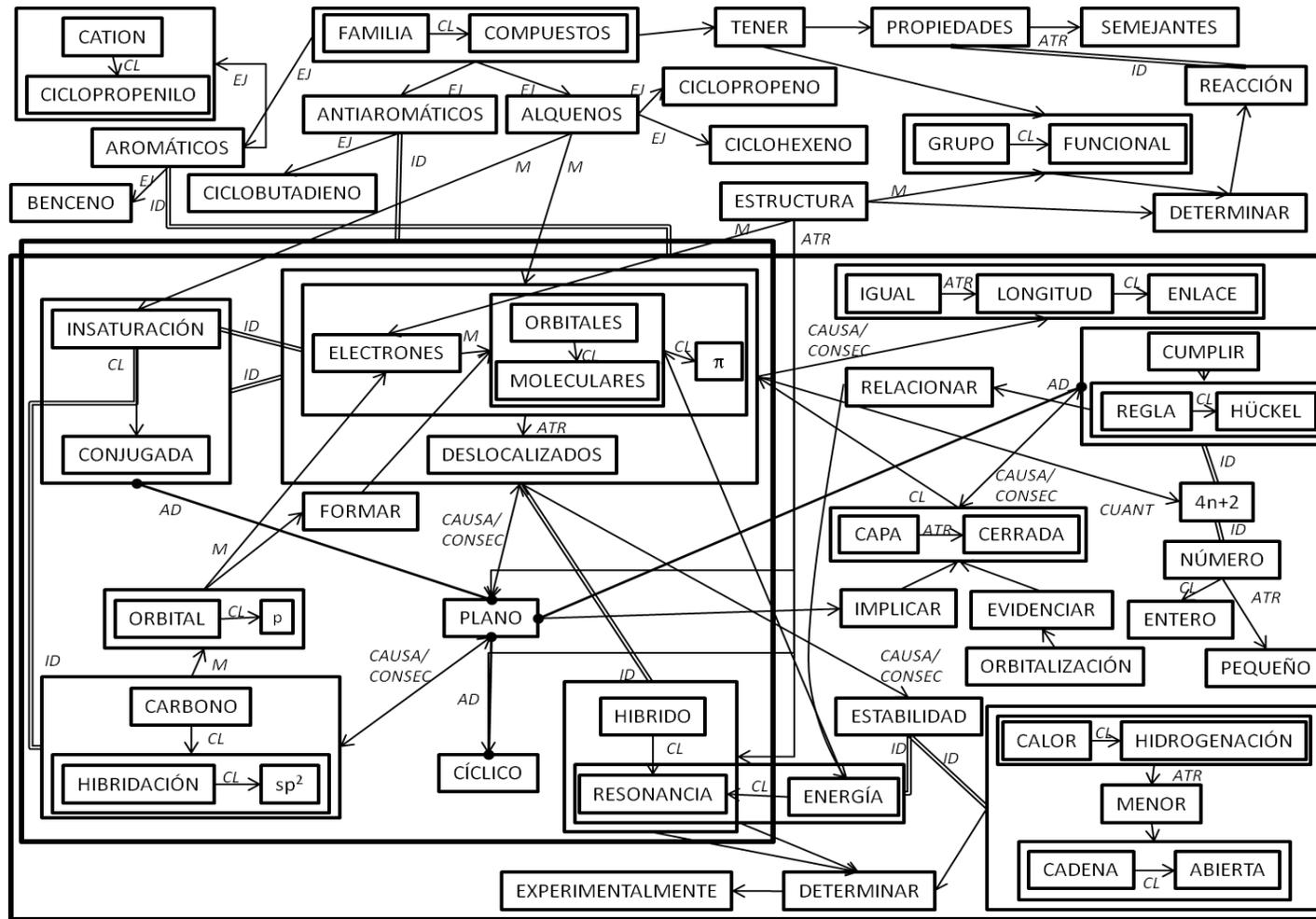


Figura V-3. Patrón temático intertextual de la idea central características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos. Para simplificar el gráfico sólo se explicitaron las relaciones nominales (ATR: atributiva, CL: clasificadora), taxonómicas (M: merónimo, EJ: Muestra o ejemplo) y lógicas (AD: adición, CAUSA/CONSEC: causa/consecuencia, ID: identidad), y no se hace lo mismo con las relaciones de transitividad y circunstanciales, las cuales se las puede inferir por el uso de flechas.

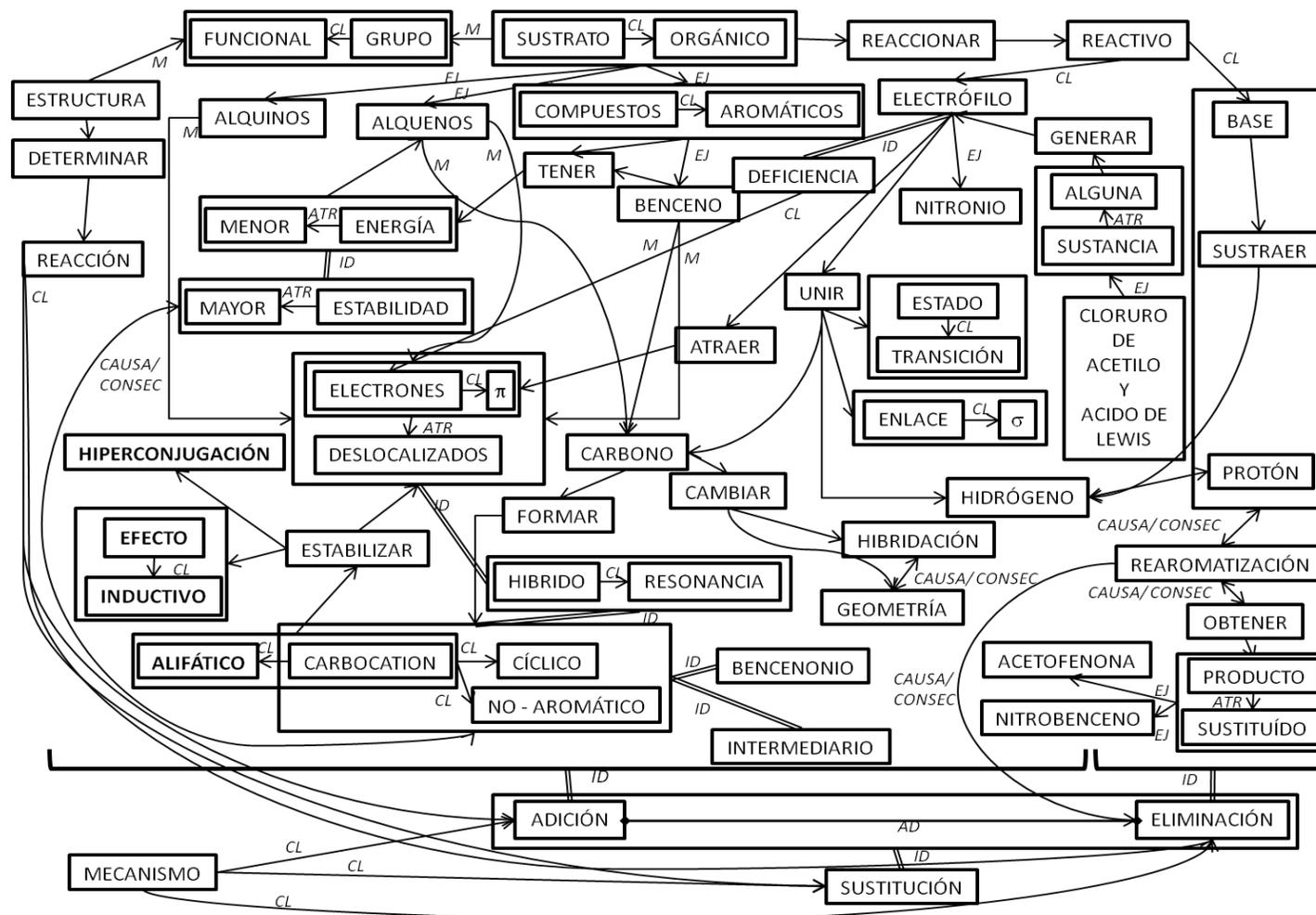


Figura V-4. Patrón temático intertextual de la idea central sustitución electrofílica aromática. Para simplificar el gráfico sólo se explicitaron las relaciones nominales (ATR: atributiva, CL: clasificadora), taxonómicas (M: merónimo, EJ: Muestra o ejemplo) y lógicas (AD: adición, CAUSA/CONSEC: causa/consecuencia, ID: identidad), y no se hace lo mismo con las relaciones de transitividad y circunstanciales, las cuales se las puede inferir por el uso de flechas.

En el caso de la idea central sobre las características estructurales de los compuestos aromáticos, al no destinar demasiado tiempo a la enseñanza de la misma, las docentes ejemplificaron con el benceno y emplearon en su desarrollo la *lista* de características que deben poseer los compuestos aromáticos que aparecen a modo de resumen en los libros de texto, tal como se ha señalado en el Capítulo III ([p. 128](#)). Únicamente, D4 analizó otros ejemplos tanto de compuestos aromáticos como no aromáticos o antiaromáticos.

Si bien los ítems temáticos resultaron coincidentes, el recorrido seguido por cada docente para el desarrollo de esta red semántica fue diferente. Mientras que la mayoría de ellas presentaron primero al híbrido de resonancia característico de los compuestos aromáticos, continuando después con los orbitales moleculares, siguiendo una lógica relacionada con la historia del tema en su presentación en relación con la secuenciación seguida en los libros y debida a Coulson ([Capítulo III, p. 122](#)); D4, hizo el camino inverso, quizás atendiendo a los enfoques actuales de descripción de la aromaticidad (Carey y Sundberg, 2007). Además, todas asociaron las propiedades químicas características de los compuestos aromáticos y su estructura, mientras D4 las mencionó la asociación como la causa por la cual los compuestos aromáticos fueron incluidos dentro de una familia distinta a los alquenos introduciendo razones históricas, las otras docentes atribuyeron a la estructura la causa de las propiedades químicas distintivas.

En el patrón temático sobre las características estructurales de los compuestos aromáticos (Figura V-3), los conceptos más profusamente conectados –los conceptos núcleo– fueron: *electrones pertenecientes a orbitales moleculares π deslocalizados, y plano*, seguido por *estructura*. Si bien se indicó explícitamente en los discursos la importancia para la aromaticidad de que los compuestos fueran cíclicos y posean una cantidad de electrones π tal que satisfaga la regla de Hückel, no fueron los conceptos a través de los cuales se ayudó al alumno a construir su propia representación mental. Lo clave en esta idea central fue que la estructura plana es la que permite la deslocalización de los electrones π y esto constituye la característica principal de los compuestos aromáticos. Las docentes destacaron estas características porque son las

que le sirven de base para la explicación de la reactividad de este tipo de compuestos, la idea central siguiente.

De hecho, cuando las docentes desarrollaron la segunda idea central sobre la SEA (Figura V-4) esgrimieron como causa de la sustitución la presencia en su estructura de los electrones π deslocalizados. En este caso, a diferencia de la idea central sobre las características estructurales de los compuestos aromáticos, se pudo observar una gran coincidencia en la forma en que las docentes presentaron el tema. Todas, tomaron al benceno como ejemplo para desarrollar su explicación y compararon la SEA con la adición electrofílica sufrida por los alquenos. Debido a esta forma de explicar el tema el concepto más profusamente relacionado fue el de *electrófilo*, seguido por *carbono*, *benceno* y *electrones π* y *carbocación cíclico, no aromático*.

Con respecto las representaciones simbólicas propias del lenguaje química utilizadas en la enseñanza de las características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos, D1, D3, D4 y D5 emplearon fórmulas moleculares, estructurales, del híbrido de resonancia, de Robinson y la representación orbital. De todas ellas, la que explicó con mayor profundidad la forma de representar al benceno fue D1.

D1: (Explica mientras dibuja en el pizarrón, Figura V-5.a) *“Dijimos, el compuesto tiene que ser cíclico, entonces lo primero que vamos a hacer, es hacer un ciclo con 6 átomos de carbono, ¿está bien?, seis átomos de C. Pero si ustedes recuerdan, los cicloalcanos, eran isómeros estructurales, ¿de qué hidrocarburos?”*

Alumnos: (inaudible)

D1: *“Los alquenos. Es decir, escribir un ciclo es lo mismo, o es algo equivalente a una insaturación, entonces de estas cuatro insaturaciones, una corresponde a un ciclo, ¿está bien? Las tres insaturaciones restantes, corresponderán a tres dobles enlaces, ¿sí? Tres dobles enlaces que vamos a colocar, ¿cómo?, dentro del ciclo, los vamos a colocar en forma conjugada. ¿Se acuerdan que significaba este término conjugado? ¿Se acuerdan que hablamos de dienos: dienos conjugados, dienos acumulados, dienos aislados? Entonces el término conjugado significa enlaces doble, simple, doble, simple, doble, ¿está bien? Fíjense que de esta forma, si consideramos que además cada átomo de carbono está unido a un hidrógeno, que por convención no se representa, pero que se los aclaro ahí por única vez. Fíjense que llegamos a la fórmula molecular de partida, carbono 6 hidrógenos 6, ¿de acuerdo?”*

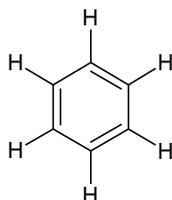


Figura V-5. Representación realizada por D1.

D1: (Más adelante, retoma la fórmula de la Figura V-5 y completa hasta escribir en el pizarrón las representaciones que se muestran en la Figura V-6, la cual señala mientras habla) “(...) la molécula de benceno yo la puedo representar de esta forma, pero también la puedo representar de esta manera, en dónde, fíjense lo siguiente, vamos a numerar cada uno de los átomos de carbono del anillo en forma total y absolutamente arbitraria, porque esos carbonos son todos carbonos equivalentes, ¿sí?, y aparte, no hay ningún tipo de sustituyente en el anillo que diferencie estos carbonos para nada. Si yo los numero en las dos estructuras de la misma manera, fíjense que, en esta estructura un doble enlace estaría ubicado entre carbono 1 y carbono 2, en tanto que en la otra estructura entre carbono 1 y carbono 2 tengo un enlace simple, y así sucesivamente con el resto de las insaturaciones. Entonces, ¿qué quieren decir estas dos estructuras que están relacionadas a través de una flecha de doble punta?

Estas dos estructuras en conjunto me están diciendo, que en realidad esos electrones π no están localizados en ninguno de los pares de carbono considerados, ¿sí? Yo puedo tener un par π entre carbono 1 y carbono 2, tenerlo entre carbono 2, carbono 3, tenerlo entre carbono 5, carbono 6, tenerlo entre carbono 6 y carbono 1, ¿de acuerdo? De tal manera que este par de estructura, que constituyen un híbrido de resonancia, se representa mediante un ciclo y dentro de ese ciclo inscripto un círculo, ¿sí?, como que en realidad, los pares π no están localizados en ninguno de los átomos de carbono de a dos, ¿mh?”

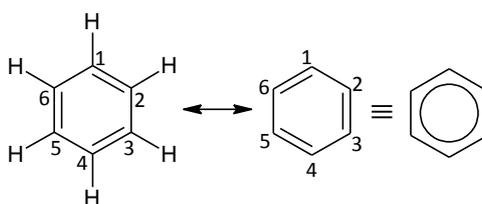


Figura V-6. Representación realizada por D1.

Con respecto a la representación orbital, nuevamente D1 fue la que detalló en su explicación la forma de realizarla.

D1: (Explica mientras escribe y señala la fórmula de orbitalización del benceno en el pizarrón, Figura V-7) “Entonces ahora veamos que significa esto de la capa cerrada de electrones π , para eso sí o sí tenemos que recurrir a la orbitalización de la molécula, ¿está bien? Bien, vamos a representar, entonces, la estructura de esta forma, para cada átomo de carbono, representaremos la orbital p pura sin hibridizar, ¿sí?, y vamos

a hacer simplemente una unión carbono, hidrógeno, ¿eh?, teniendo en cuenta que este hidrógeno estará en una orbital s, ¿sí?, y cada átomo de carbono mediante una orbital híbrida sp^2 , se unen entre ellos, de a pares, a través de la unión σ , igual que en la orbitalización de un alqueno. Entonces, sp^2 y sp^2 , tendremos la unión carbono, carbono σsp^2-sp^2 , la unión σ correspondiente sp^2-s , carbono, hidrógeno, y por solapamiento lateral, entre las dos orbitales p puras, de cada uno de los carbonos, señalaremos una de las uniones π , entonces, indicamos un electrón en cada una de las orbitales, electrón tipo π y el solapamiento lateral correspondiente. Bien, y esa unión la indicaremos como $p \pi$, $p \pi$, unión de tipo π , carbono, carbono, ¿sí? Muy bien, por supuesto que podemos hacer exactamente lo mismo, entre cada uno de los átomos de carbono, que de a dos, van señalando cada una de estas insaturaciones, ¿de acuerdo?”

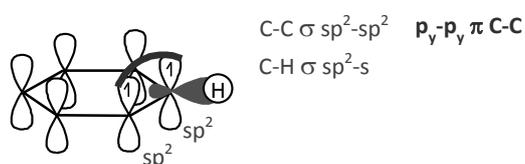


Figura V-7. Representaciones utilizadas por D1.

Luego D1, señaló sobre la fórmula de la Figura V-8 la deslocalización electrónica. Las otras docentes en su mayoría también hicieron en el pizarrón una representación similar a la presentada en la Figura V-7, pero D3 y D4 no dijeron que estaban orbitalizando al benceno (D3 lo fue dibujando al resumir con sus alumnos las características de los compuestos aromáticos y D4 lo realizó al repasar con sus alumnos la hibridación de los carbonos y lo utilizó para señalar la deslocalización electrónica) y D5 indicó que iban a orbitalizar pero modelizó la forma en que se representaba este tipo de fórmulas en el pizarrón sin hacer mención a ella y luego lo relacionó con la deslocalización de electrones.

Es decir que D1, D3, D4 y D5 utilizaron las representaciones gráficas como amplificadores cognitivos, disminuyendo entonces, la demanda cognitiva de los estudiantes para la comprensión del tema. En cambio, D2 desarrolló la idea central sin apoyarse en ninguna representación gráfica, explicando verbalmente la forma en que debía representarse y orbitalizarse el benceno.

D2: *“El benceno, ustedes tienen un anillo de seis átomos, todos con hibridación sp^2 , lo que implica que tenemos tres orbitales híbridas en cada uno de los carbonos, dos de ellas se usan para formar las uniones carbono-carbono, la tercera para formar una*

unión carbono-hidrógeno. Si tuviesen que orbitalizar el benceno, ¿sí? ¿Cómo lo harían? ¿Qué escribirían?”

Alumno: *“La estructura de Lewis, ah, para orbitalizarlo”* (el audio se hace confuso)

D2: *“Orbitalizarlo, orbitalizar. (Espera la respuesta)*

Ustedes tendrían que marcar la hibridación de cada uno de los átomos, y después el tipo de unión que se forma, si es σ , si es π y cuáles son, el tipo de orbitales atómicas que formaron esa orbital molecular,. ¿mh? Bien. Entonces, por ejemplo, las uniones carbono-hidrógeno son uniones σ , formadas por la superposición de una orbital sp^2 del carbono y s del hidrógeno. Cada uno de los carbonos tiene una orbital p , dónde ubica el cuarto electrón de cada uno de estos átomos. Y por distintos tipos de estudios se vio de que no están formando dobles enlaces, a pesar de tener una fórmula molecular carbono 6, hidrógeno 6, sino que los enlaces entre los átomos no son ni dobles ni simples, sino que son intermedios, con tamaños intermedios de enlace, y todos esos electrones π , están continuamente, moviéndose, alternando entre todos los, eh, carbonos, lo que genera una nube electrónica, tanto por la parte superior, como por la parte inferior del plano de, de los carbonos.”

En tanto, para desarrollar la sustitución electrofílica aromática todas las docentes eligieron para comenzar una de las fórmulas de Kekulé, y esto es explícitamente sostenido y justificado por casi la totalidad de las docentes.

D1: *“Bien, fíjense que para que todo lo que sea el análisis de la química del anillo bencénico, de las representaciones factibles del anillo bencénico la que me conviene utilizar, es una de las que representa el híbrido de resonancia, sea esta, o la otra (señala lo que escribió en el pizarrón, figura V-6) ¿De acuerdo?... Pero una estructura que los tres dobles enlaces estén totalmente desarrollados y se vea la conjugación de esos tres dobles enlaces. ¿Está?... Es decir una de las estructuras canónicas o límites del híbrido de resonancia, que describimos hace un ratito.”*

D2: *“Bueno, nosotros vamos a representarlo, por una cuestión de poder seguir mejor la, la forma de representación con los dobles enlaces, ¿mh? Pero no es, en realidad, cuando uno escribe un benceno con los dobles enlaces, en realidad, no es la representación más adecuada, pero bueno, yo la necesito en este momento para poder, para que veamos bien como se van haciendo las estructuras de resonancia, ¿sí?”*

D3: *“Pero para describir que es lo que pasa cuando este electrófilo reacciona con el anillo aromático vamos a utilizar la descripción o la forma de formular a este anillo aromático con dobles enlaces conjugados, ¿sí?”*

D4: *“Para poder, cuando hacemos un mecanismo, ¿sí? Lo que intentamos hacer para hacerlo más fácil... Sabemos que es un híbrido, si porque por ahí me hablaron de un híbrido, porque uno puede formularlo así, con el ombliguito es lo mejor formularlo, ¿sí? Pero en realidad, a veces se lo formula como híbrido de resonancia entre esta estructura y esta estructura, ¿sí?”*

Para simbolizar al intermediario de reacción utilizaron las fórmulas que representan a las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia y se concluye la explicación del mecanismo volviendo a utilizar una de las fórmulas de Kekulé para representar al benceno sustituido. En la mayoría de los discursos, la explicación de la representación del híbrido de resonancia implicó un énfasis especial, exponiendo paso a paso la forma en que se representan las estructuras resonantes.

D1: (Explica mientras escribe en el pizarrón el intermediario de reacción del mecanismo que se muestra en la Figura V-8) “Entonces, en este carbono A nos está faltando un electrón, estamos con un carbocatión, tomamos el par que está conjugado con este carbocatión, y en esta estructura, y si estos siguen siendo carbonos A y B, fíjense, dónde ahora aparece la carga positiva, ¿sí?”

De vuelta este carbono, le falta un electrón, carga formal positiva, el doble enlace conjugada, conjugado, con esta carga positiva, se vuelca o se deslocaliza sobre este carbocatión, ¿y dónde aparece? Salteando un carbono, ¿eh? De la misma manera que acá salteamos este carbono, y la carga positiva aparece acá, en esta estructura salteamos este carbono, que es este, y la carga positiva aparece en el siguiente.

Muy bien. Entonces, hasta acá lo que tendríamos es el híbrido de resonancia del carbocatión, que lo podemos simplificar o representar, cómo las tres estructuras superpuestas, de la siguiente forma. Vuelvo a marcar carbono A, carbono B, el hidrógeno unido al carbono B y el electrófilo unido a carbono B, y fíjense: ¿desde qué carbono hasta que carbono se dispersó la carga positiva? Exactamente los carbonos adyacentes al carbono B, que es dónde se fijó el electrófilo. Esto se representa mediante un círculo o parte de un círculo con líneas punteadas ¿está?”

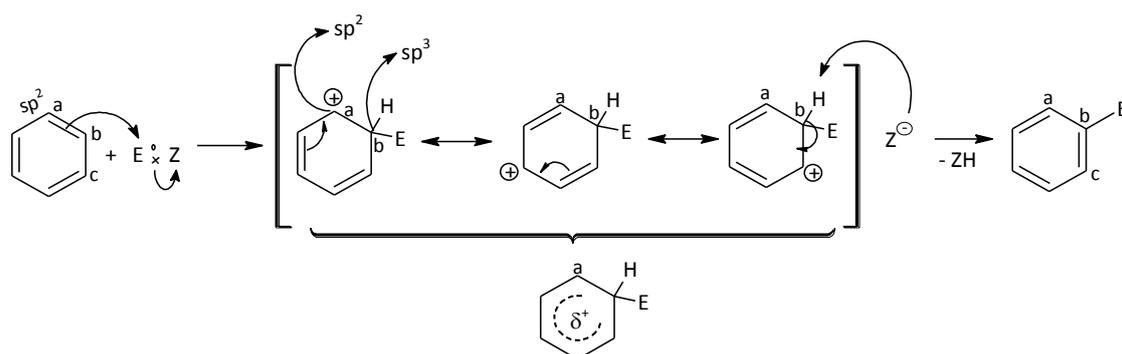


Figura V-8. Representación del mecanismo realizado por D1.

D2: (Expone mientras escribe en el pizarrón el intermediario del mecanismo que se muestra en la Figura V-9) “Lo mismo que habíamos visto en alquenos, lo mismo vamos a tener acá, se va a formar un intermediario de tipo carbocatiónico, ¿sí? Pero este intermediario carbocatiónico, no existe como una única estructura, sino que existe como un híbrido resonante, ¿sí?”

Y lo que vamos a hacer ahora, entre los corchetes es todas las estructuras canónicas posibles, ¿mh? De este híbrido de resonancia. Para esto lo que se hace es: se escribe el hexágono, en este caso en particular, cualquiera de las seis posiciones del benceno son totalmente equivalentes, ¿mh? Para ir siguiendo el esquema, ¿mh? Si yo marco son estos dos enlaces que están involucrados en el movimiento de los electrones, lo que voy a hacer es, por ejemplo, en este carbono yo ya tenía un hidrógeno, el hidrógeno estaba, y ahora este duplete electrónico lo utilizo para formar la unión covalente con el electrófilo, ¿sí? Si yo usé estos dos electrones para formar la unión covalente con el electrófilo, este carbono, ¿cómo quedó? Deficiente de electrones, por lo tanto me queda con una carga positiva. Estos dos enlaces, ¿mh? Éste y éste, los escribo tal cual porque estos enlaces, ¿mh?, para esta estructura canónica no fueron afectados (...) De este enlace, ¿mh? Por lo tanto, voy a atraer electrones de este enlace. La flecha que corresponde es la flecha de resonancia, o sea la flecha con las dos puntas...

Y lo mismo, vuelvo a escribir el hexágono, vuelvo a marcar la posición en la que entró el electrófilo... Este doble enlace que no tiene nada que ver con este movimiento electrónico ya lo puedo dibujar. Y ahora lo que tengo que hacer es pensar, si este duplete electrónico viene hacia este lado, va a formar un doble enlace acá, por lo tanto, el que ahora me queda deficiente de electrones es este carbono, ¿mh?... Este carbono deficiente de electrones puede tomar electrones o de este enlace, o de este enlace, ¿mh? Si lo toma de este enlace, volvemos a tener una estructura de este tipo, pero también podemos tener un movimiento electrónico en este sentido..."

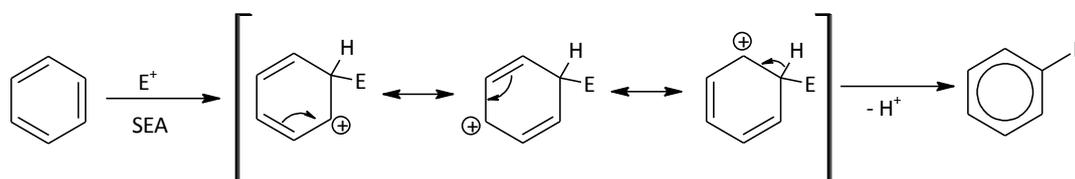


Figura V-9. Representación del mecanismo realizado por D2.

D3: (Mientras explica escribe en el pizarrón el intermediario del mecanismo que se muestra en la Figura V-10) “¿Qué es lo que va a hacer ahora el anillo aromático para tratar de salvar esta positividad de este carbono y esa falta de aromaticidad? Va a empezar a movilizar los electrones, ¿sí? Entonces, este par electrónico se va a movilizar a los carbonos adyacentes y va a empezar una secuencia de resonancia (Escribe en el pizarrón). ¿Está bien?

Cuando llega a formar el carbocatión adyacente a ese doble enlace, tiene que decidir cómo hace para volver a tomar un par electrónico, y volver a tener, de nuevo, una estructura aromática estable. Entonces, lo que va a elegir es al par electrónico que está unido al hidrógeno, ¿sí? Libera el hidrógeno... como protón... y deja al sustituyente en su lugar, ¿sí? ¿Está bien?

(...) Todo esto que yo les puse acá... todo esto que yo les escribí acá, todas estas estructuras resonantes, las van a encontrar en algunos libros de esta manera, ¿sí? entre corchetes, el electrófilo, el hidrógeno y un circulito punteado con una carga positiva, ¿sí? Eso significa que hay un movimiento electrónico dentro de este anillo

aromático que va a deslocalizar la carga positiva que se generó por el ataque del electrófilo, ¿sí?”

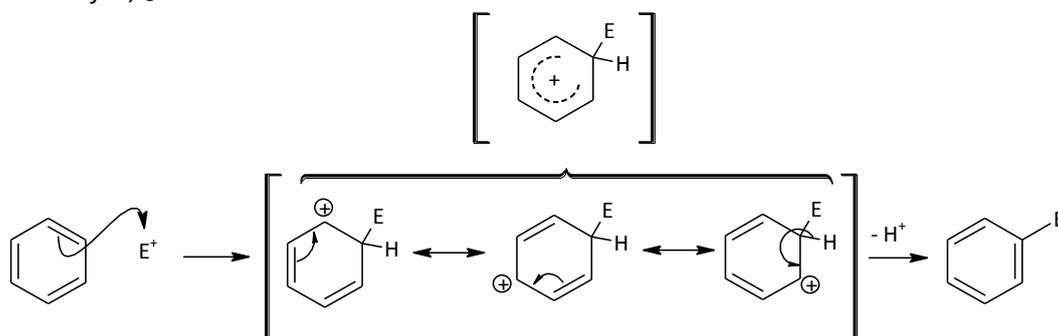


Figura V-10. Representaciones empleadas por D3.

D5: (Mientras explica va escribiendo en el pizarrón el intermediario representado en lo que indicó como segundo paso del mecanismo, Figura V-11) “El efecto resonante que estabiliza a estos carbocationes, ¿sí? En dónde estos electrones se pueden mover, para venir a llenar esa falta de electrones que tiene este carbono. Entonces planteo esta otra estructura resonante.

Y si estos electrones vinieron para acá, ¿en este carbono que pasó?... Quedó con falta de electrones. Con este otro doble enlace lo mismo, se pueden deslocalizar... Y ahora la carga positiva me queda en este otro carbono... Entonces, este carbocatión intermediario se estabiliza por resonancia... Uno podría escribir una equivalencia a estas tres estructuras resonancia, resonantes de esta forma...”

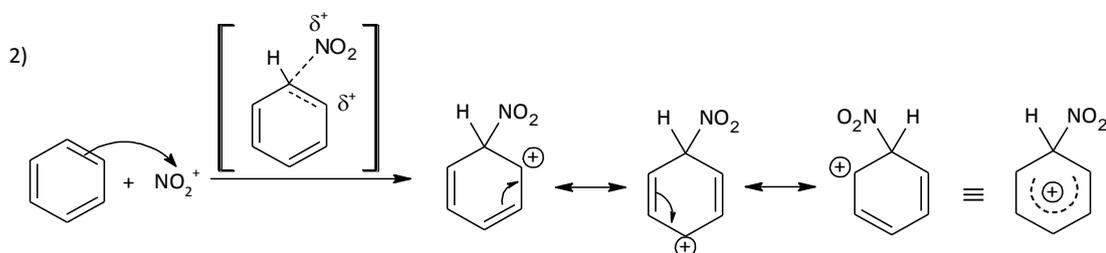


Figura V-11. Segundo paso del mecanismo representado por D5.

D2, D3, D4 y D5 señalaron, además, la importancia de utilizar ciertas convenciones gráficas de la química orgánica como las flechas curvas que sirven para representar el movimiento electrónico al plantear las interacciones entre nucleófilos y electrófilos, aunque con ciertas diferencias. D2 y D4 lo presentaron como una convención (se utilizan flechas para representar), mientras que D3 y D5 lo refirieron como una representación de una realidad (son los electrones que se mueven o atacan). D1, en tanto, no hace mención a la flecha curva, aunque la utiliza y al mismo tiempo señala

que se ceden y/o vuelcan pares de electrones hacia una u otra especie química debido a que se trata de reacciones polares.

D2: “Bueno, si yo tengo el benceno y lo enfrento a un electrófilo, después vamos a ver bien, eh, cuáles pueden ser los electrófilos en nuestras reacciones. ¿Qué es lo que va a pasar? El electrófilo va a, eh, atraer a los electrones del, de los enlaces, o sea de la nube π , y lo vamos a representar entonces con una flecha, que va desde los electrones hacia el electrófilo que es el deficiente de electrones.”

D4: “Y siempre, hay algo que les quiero aclarar, porque no sé si quedó claro de la clase pasada, cuando uno formula un mecanismo de reacción, siempre hace flechas que van desde los electrones, digamos, de donde están los electrones hacia donde está lo positivo, ¿está bien? Por ejemplo: vamos a hacer flechas que van, de la nube de electrones y a reaccionar con el electrófilo. Lo mismo siempre que tenga, por ejemplo cuando atacaba el bromuro al carbocatión, hace una flecha, del bromuro, que es el, ¿sí? el nucleófilo, digamos, a él, ¿está bien? El que tiene carga negativa, siempre van flecha de electrones a carga positiva ¿está bien?”

D3: “Recuerden que los electrones son los que se van a movilizar, entonces, vamos a tener al doble enlace del anillo aromático, a uno de estos tres, que va a reaccionar con el electrófilo. Una vez que sucede esto... vamos a tener en el mismo carbono, unido al hidrógeno y al electrófilo, ¿está bien?”

D5: “Algo que no tiene, porque le falta car, porque le faltan electrones, no puede atacar a nada, porque no tiene, ¿se acuerdan de eso? Siempre acuérdense de esas cosas porque después cuando plantean los mecanismos, los movimientos de flechas, que indican movimientos de electrones, es parte del mecanismo, ¿eh?”

Si se tiene en cuenta que debido a la fuerza electrostática surgida por las densidades y cargas de las moléculas, la atracción entre electrones y los electrófilos es mutua, expresiones como las de D5 y D3 podrían llevar a que los alumnos generaran representaciones erróneas. Sin embargo, tal como se vio en el Capítulo III esta misma estrategia se presenta en algunos libros de texto ([p. 136](#)).

Al describir la forma en se escriben las estructuras resonantes tanto D5 y D3, como D1 y D2, señalaron que los electrones son que se mueven.

D1: “Una cosita les quiero aclarar acá, siempre los electrones van hacia la carga positiva, la carga positiva significa ausencia de electrones, ausencia de electrones, ¿está bien?”

D3: “Lo importante de acá es que ustedes vean que, y lo que tiene que tener fijo, es que lo que se mueven son los electrones, ¿sí? La carga positiva o el carbocatión que se

genera, va a ser diferente por una cuestión de hibridación. Si yo tenía acá la orbital p con un electrón, acá la orbital p con un electrón, y acá una orbital p vacía, porque perdió su electrón por el ataque del electrófilo, este par electrónico que está formando el enlace π acá, se va a deslocalizar acá, ¿está bien? Por lo tanto el electrón que estaba poniendo en juego este carbono de acá, se deslocalizó a este carbono que había quedado positivo ¿está bien? pero fueron los electrones los que se movilaron, ¿sí?, ¿está bien?”

Pareciera que con el objetivo de hacer entendible la representación de la resonancia y enseñar a los alumnos la escritura de la totalidad de las estructuras canónicas contribuyentes al híbrido, señalan que los electrones son los que se mueven, cuando realmente lo que existe es una deslocalización que puede representarse a partir de varias estructuras canónicas con la consecuente dispersión de la carga positiva. Lamentablemente, esta manera de presentar el contenido, podría inducir a que los alumnos piensan al híbrido de resonancia como un equilibrio de estructuras canónicas. En el caso de D2, la situación que se podría generar sería incluso más confusa ya que en un momento de su exposición describió al híbrido de resonancia como una mezcla, aunque luego indicó que la carga se deslocalizaba.

D2: *“Ahora, ¿esto significa que se forma un carbocatión y que la carga se va moviendo de un carbono a otro?”*

Alumno: (Inaudible).

D2: *“Esto significa que se forma una estructura que es una mezcla, ¿mh? Entre, de estas tres estructuras, ¿mh? No es que la carga va pasando de un lado al otro, sino que la carga está deslocalizada, entre todos esos, eh, puntos donde aparece la carga positiva.”*

En el caso de D3, señaló como importante que los alumnos notaran que cuando se escribe el mecanismo de reacción se parte de una estructura canónica y se termina en otra. Se propició entonces una comunicación de “trucos” para resolver ejercicios más que la reflexión. Esto no sólo promueve aprendizajes ritualizados sino que también podría llegar a confundir a los alumnos llevándolos a pensar que tanto la primera como la última estructura canónica mencionada por la docente significan algo por sí mismas.

D3: *“Fíjense que este carbono volvió a tener una estructura sp^2 , una hibridación sp^2 , ¿está bien? Y fíjense que la ubicación de los dobles enlaces con los que yo empecé es exactamente la otra resonancia extrema con la que se termina. ¿Está bien? ¿Sí?”*

Tal como pudo observarse en lo expuesto hasta acá, en general, las docentes dieron especial importancia al nivel simbólico y su significación correspondiente al nivel submicroscópico de la Química en el desarrollo de ambas ideas centrales. Lo macroscópico estuvo casi ausente en sus discursos, únicamente D4 hizo algunas escasas referencias a dicho nivel.

Consecuentemente, las docentes hicieron uso principalmente de los tres primeros niveles del lenguaje químico (N1: nombres y símbolos químicos, N2: abstractores, N3: teorías o modelos). Existieron diferencias en la forma en que estas docentes construyeron sus explicaciones sobre las características estructurales de los compuestos aromáticos, aunque predominó un carácter meramente instrumental. D2 fue la única que explicó cómo surgió la regla de Hückel, aunque en forma breve utilizando términos perecientes al N3.

D2: “Claro, perfecto, el tema de los orbitales moleculares, la energía, la primera orbital va a tener la menor energía y puede tener hasta dos electrones, ¿mh? Después de ahí en adelante vamos a tener escalonadas las orbitales, de a dos, o sea que el más 2 de la regla de Hückel es de la primera de las orbitales, la de menor energía, y después $4n$ corresponde a cada uno de los siguientes pares de orbitales con energías crecientes que se puede tener. Si tiene $4n$ más 2, o sea, 2, 6, 10, 14, electrones, eh, electrones π , el compuesto será aromático, ¿y eso a qué se debe?”

En el caso de D5 el lenguaje utilizado perteneció principalmente a los N1 y N2. Si bien utiliza N3, solamente hizo mención a ciertas teorías pero no se extendió en su explicación y dio importancia a la comunicación principalmente de las representaciones y su gramática.

D5: “Este compuesto va a tener una estabilidad especial, debido a la teoría de la resonancia, ¿eh?... Debido a la... Entonces va a tener una estabilidad especial, debido a la teoría de la resonancia, que, ¿qué dice la teoría de la resonancia? Que este compuesto es un híbrido de dos, entre dos estructuras... Y que entre ellas van a diferir solamente, las posiciones, digamos, los electrones, las posiciones de los dobles enlaces, ¿sí? ... Flecha de resonancia, ¿sí? Recuerden, que hay determinada terminología que se tiene que usar en química y esto es flecha de resonancia. Entonces, estas dos estructuras, o una manera equivalente de escribirla que sería ésta, y que lo van a ver escrito en varios lados. Este círculo interno, estaría indicando esta resonancia o esta deslocalización de electrones, de la que estábamos hablando.”

Al desarrollar la sustitución electrofílica aromática también los niveles del lenguaje químico utilizados correspondieron mayormente a los tres primeros. Pero en este caso, se hizo presente principalmente el N1 debido al énfasis dado en la explicación a la forma en que se representa el intermediario de reacción.

En ambas ideas centrales, el N4 (filosófico-epistemológico) fue utilizado en muy pocas oportunidades desatendiendo a la forma en que la ciencia se construye, priorizándose en todos los casos la comunicación del saber consensuado. Incluso, en algunos pasajes de los discursos en los que se desarrolla el mecanismo de reacción, más que comunicar aspectos consensuados se intentó transmitir “trucos” para resolver ejercicios.

El hecho de que no se presenten en el vocabulario utilizado términos ligados con el contexto de justificación de la disciplina (N4) es coherente con lo observado con respecto a los niveles de la Química referidos. La ausencia del N4 puede relacionarse con la escasa presencia del nivel macroscópico, ya que es en este nivel en el que se refutan o no las hipótesis que puedan ser planteadas con una simbología determinada y dentro de una teoría submicroscópica.

ii. ¿Por qué es importante para los estudiantes aprender sobre características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

Todas las docentes vincularon las dos ideas centrales analizadas estableciendo una relación causal entre las características estructurales de los compuestos aromáticos (IC1 causa) y su forma de reaccionar (IC2a efecto). En el caso de D4 fue notable la interrelación establecida ya que introdujo a las características estructurales a partir del planteo de la diferencia de reactividad entre alquenos e hidrocarburos aromáticos, y como se indicó en el apartado anterior, se presentó como causa de la diferenciación de los hidrocarburos aromáticos de los alquenos.

D2: “Por lo tanto, ¿mh? Si tenemos los carbonos con los electrones, ¿mh? En la parte superior como inferior, ¿cuál va a ser el tipo de reactivos que se va a acercar más fácilmente a los compuestos aromáticos?”

D3: “Estas características de los compuestos aromáticos van a definir que las reacciones que se van a llevar a cabo necesiten de un electrófilo muy particular, ¿sí? Y van a definir también que la reacción predominante sea la sustitución.”

D4: “Bien, eso es sustitución. Quiere decir que el producto sigue teniendo, fíjense, la misma aromaticidad, que ahora vamos a ver cómo es, ¿está bien? ¿Entienden? O sea, sigo manteniendo, y sigo manteniendo esa estabilidad.

Ahora, ¿qué es lo que le da la estabilidad? Ahora sí, retrocedemos, y vamos a lo que alguien dijo por ahí. ¿Por qué van a ser estables los aromáticos? Más estables, y qué es lo que se está viendo, o sea, no tenemos tres dobles enlaces, ¿sí? Porque esa longitud de onda, esa longitud de enlace tenía que ser menor, y en realidad eran todas iguales, entonces, ¿qué está pasando? ¿Alguien sabe? ¿Alguien sabe?”

Alumnos: (Se escucha murmullo)

D4: “Sí, que en realidad hay una deslocalización de esos electrones. No es que hay instauraciones, sino, fíjense que todos los orbitales p, ¿sí? Están adyacentes, entonces lo que hay es una deslocalización de esos electrones, ¿sí? Por arriba y por debajo del plano, ¿lo ven? ¿Entienden? Que tenemos orbitales p que están todos, o sea, tenemos dobles enlaces conjugados, ¿está bien? Tenemos orbitales p que me permiten que esos electrones, ¿sí? Estén, eh, estén girando, que me formen una nube de electrones por arriba y por debajo de este anillo.”

D5: “Pero bueno, en definitiva es un híbrido entre estas dos. Como ambas estructuras son equivalentes, esto contribuye a que esta molécula sea muy estable... Y va a hacer también que reaccione de forma, de forma característica.”

A su vez, relacionaron la explicación del mecanismo de la sustitución electrofílica aromática con la IC3 (ejemplos de la SEA) y la forma en que se da esta reacción sobre compuestos aromáticos ya sustituidos (IC5) y el diagrama energético correspondiente a este mecanismo de reacción (IC2b). En muchos de los casos estas ideas aparecieran intercaladas en el desarrollo de la explicación. Además, como se puede ver en el patrón temático intertextual (Figura V-5), la mayoría de las profesoras (excepto D3) compararon la reactividad de los compuestos aromáticos con la de los alquenos, tema que se había desarrollado en la clase anterior.

D1: “Bueno, fíjense que cuando empezamos a estudiar la química del benceno, sí o sí, no podemos dejar de pensar en la adición al doble enlace carbono-carbono, o en la adición, en general, a un centro de insaturación. ¿Por qué? Porque en última instancia, el benceno tiene electrones π , de la misma manera que tiene electrones π un doble enlace, o un triple enlace, ¿está bien? Quiere decir que el benceno de la misma forma que un alqueno es una fuente de electrones. Razón por la cuál va a ser atacado, ¿por qué tipo de reactivos?”

D2: “Bueno, por qué la sustitución y no la adición, si tenemos dobles enlaces y nosotros vimos, o sea, tenemos dobles enlaces, tenemos electrones π , y vimos que esos electrones π en los alquenos daban fácilmente reacciones de adición electrofílica. ¿Cuál es la diferencia entre los alquenos y los compuestos aromáticos?”

D4: “Si fuera un ciclohexatrieno, ¿qué tipo de reacciones debería dar?”

Alumnos: “De adición”

D4: “Reacciones de adición, ¿y da reacciones de adición?”

Alumnos: “No”

D4: “No, cuando hacían que daba, ¿reacciones de que tipo?”

Alumnos: “De sustitución”

D5: “Y si comparamos con los alquenos, que tenían esa gran disponibilidad de electrones, en esa unión π y dijimos que actuaban como nucleófilos. ¿Qué tipo de reacción daban los alquenos? ¿Cuál era la reacción característica?”

Alumno: “Adición”

D5: “Adición ¿qué?”

Alumnos: “Electrofílica”

D5: “Adición electrofílica. Y a ustedes, ¿qué les parece?, ¿qué tipo de reacciones va a dar el benceno?”

Todas las relaciones planteadas, al explicar estas dos ideas centrales, fueron hacia el interior de la materia y no se hizo mención sobre las implicancias de conocer este contenido para la actividad profesional de los alumnos, ni para su vida cotidiana, ni siquiera se la relaciona con otras materias de la carrera.

En función de lo analizado gracias a los indicadores puede señalarse entonces que en el CDC puesto en juego en el momento de la clase la importancia otorgada al aprendizaje del tema se reduce a una visión endógena de la asignatura que se autojustifica en sí misma. De este modo, sería poco probable que los estudiantes pudieran vislumbrar una posible aplicación de los contenidos lo que atentaría contra la motivación por aprenderlos.

iii. ¿Qué otra cosa sabe el docente sobre características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

Los discursos analizados utilizaron un lenguaje químico con predominio de los niveles simbólico, relacional y modélico (N1, N2, N3) con escasas referencias al nivel epistémico (N4). Dado que todas las docentes poseían experiencia en investigación en

Química Orgánica era esperable alguna referencia al trabajo científico. Sin embargo, ninguna lo mencionó, solamente D1 y D4 hicieron alguna referencia a la forma de validación de los conocimientos.

D1 indicó que a partir de datos experimentales se puede llegar a conclusiones y que hay datos experimentales que constituyen piedras angulares (D1).

D1: “Pero, teniendo en cuenta determinados datos experimentales, que vamos a mencionar solamente algunos de ellos, que tienen que ver tanto con las propiedades químicas, como con las propiedades físicas, se llega a la conclusión de que la molécula de benceno yo la puedo representar de esta forma, pero también la puedo representar de esta manera.

(...) Sin embargo, hay un dato experimental, que es prácticamente la piedra angular del tema, de aromaticidad, y que es el hecho de que cuando se calcula la energía del benceno como tal, y se la compara con la de un ciclohexatrieno hipotético, el benceno resulta ser 36 kcal, más estable. Estas 36 kcal, se definen como energía de resonancia. 36 kcal por mol, entonces sería la energía de resonancia que hace que el benceno sea sumamente estable, frente a determinadas reacciones.”

En el episodio siguiente, D1 comentó que los químicos orgánicos son los que teorizan, aunque utilizó la ironía para no parecer soberbia al considerarse a sí misma como parte de la comunidad científica.

D1: “Pero como la naturaleza es sabia, y los químicos orgánicos somos también muy sabios y pensamos el hecho de que este carbocatión se pueda estabilizar y pueda tranquilizarse un poco, de la misma forma que planteamos la estabilización de un carbocatión alifático, ¿se acuerdan de eso? Carbocatión terciario, más estable que secundario, más estable que uno primario, teoría de hiperconjugación. En este caso teoría de la resonancia para la estabilización de este carbocatión, que es un carbocatión resonante, sin ser aromático, ¿sí?”

En tanto, D4 destacó la importancia de la experimentación e indicó explícitamente que ciencia es realizada por personas que, por ejemplo, miden longitudes de enlace o comparan calores de hidrogenación. Al mismo tiempo, esta docente, destaca el rol de las hipótesis previas a la experimentación.

D4: “O sea, cuando medían longitudes de enlace de los carbonos del benceno, ¿qué tendrían que ver? Que tendría una longitud de enlace, que sería de 1, creo que es de 1,39, y 1,54 que es la de un alcano, un alcano tiene una longitud de enlace más larga, ¿sí?”

(...) Lo que hacían, ¿qué era? Comparar el calor de hidrogenación de un hexatrieno y de un ciclohexatrieno.

(...) Hace muchos años, se dividían en aromáticos y alifáticos, porque aromáticos eran los que daban aromas. Les digo que en realidad, sí, muchos daban aroma, pero no integraban a todo el grupo, como todo, una vez que se va avanzando. En realidad los grupos aromáticos compartían determinadas características. ¿Alguien sabe qué característica comparten?

(...) Cuando daban, ponían un reactivo para que diera una adición electrofílica no daba un producto de adición, sino de sustitución ¿está bien? Y veían que era más estable un aromático, que un alqueno, ¿sí? Todo esto les iba dando evidencia que el comportamiento de los grupos aromáticos era diferente a un alqueno, y en este caso a un ciclohexatrieno, ¿se entiende?”

(...) Esto nunca se da, ¿sí? Esto no se dio, cuando ellos hacían, o sea, qué estamos viendo, porque ahora todos sabemos y podemos explicar por qué un grupo aromático es aromático. Ahora, cómo los investigadores hace más de 100 años se dieron cuenta que los grupos aromáticos, cómo reaccionaban.”

Tampoco se encontraron referencias históricas en los discursos docentes. No obstante, en las citas incluidas, se evidencia que D4, si bien no realizó un desarrollo histórico formal del tema, incluyó en la textualización del saber a la provisionalidad del conocimiento científico.

Como puede observarse en los párrafos precedentes, en el CDC en uso si bien incluyeron algunos conocimientos sobre la validación y la provisionalidad del conocimiento, no se evidenciaron otros conocimientos sobre el tema. Esto es coherente con los resultados obtenidos en el apartado anterior. Es decir, en este contexto, las docentes parecen seleccionar solamente los conocimientos que son necesarios para explicar las ideas centrales en el contexto de la disciplina, sin brindar información adicional.

iv. ¿Qué dificultades están relacionadas con la enseñanza de características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

Para responder a esta pregunta se identificaron en los discursos los temas que fueron explicados a partir de diferentes aproximaciones siendo redundantes y violando la máxima de cantidad, o reconociendo los motivos por los cuales los docentes llaman la atención de los alumnos o evalúan su comprensión. La redundancia se identificó por el

uso de analogías en las que se emplearon lenguajes y situaciones más cercanos al estudiantado. En el caso de los llamados de atención y las evaluaciones, al tratarse de actos de habla directivos mediante los cuales el docente intenta que el alumno realice alguna cosa, pudieron reconocerse por ejemplo por la presencia de preguntas (*¿Qué quiere decir...?*) o por el uso de verbos en imperativo (*fíjense, tengan en cuenta*).

Su detección permitió identificar los tópicos que las docentes reconocerían como más dificultosos para sus estudiantes para cada una de las ideas centrales fueron:

- **IC1:** El concepto de híbrido de resonancia y las condiciones de aromaticidad especialmente la regla de Hückel.
- **IC2:** Las características del intermediario de reacción particularmente el modo en que los enlaces se rompen y se forman y los balances de cargas correspondientes.

D4: *“Es como decir que es un híbrido, pero, ¿qué es un híbrido? Es una cosa intermedia entre una y otra, ¿sí? Es como, que yo, nunca me sale, es medio, que tiene cabeza de una cosa y cuerpo de otra (...) Eso, minotauro, ¿eh? Minotauro, que no es ni es la otra, es un híbrido de los dos (...)”*

D1: *“En principio, el compuesto en cuestión tiene que ser un compuesto cíclico. En segundo lugar tiene que ser un compuesto plano. Fíjense, que estas dos características las estamos dando desde lo que es la estructura del compuesto, cíclico y plano (...) Y en tercer lugar, que creo que es el tema nuevo para nosotros, porque hasta el momento sabemos de qué estamos hablando, debe cumplir con la regla de Hückel, que dice, esta regla, que $4n + 2$ tiene que ser igual al número de electrones π de la capa cerrada (...) **Fíjense**, entonces lo siguiente, si yo estoy diciendo que los dobles enlaces, en realidad, no están localizados, sino que están continuamente, continuamente, dispersándose o deslocalizándose entre los 6 átomos de carbono de la estructura (...) Tengan en cuenta una sola cosa más, una estructura puede ser un híbrido de resonancia, pero no necesariamente, porque es un híbrido de resonancia tiene que ser aromático, y esto es lo nuevo realmente del tema (...) Fíjense que yo puedo, de alguna manera, basándome en la estructura del benceno, considerarlo como si fuera un ciclohexatrieno.”*

D4: *“Ahora, que quiere decir esto, ¿alguien sabe cómo podemos, o sea, calcular el número de electrones π que tiene el benceno? (...) ¿Qué quiere decir esta regla? Que el número de electrones π tiene que ser igual a $4n + 2$. Si n vale 0, ¿cuánto va a valer? ¿Cuántos electrones π debería tener el compuesto? (...) ¿Cuántos electrones π tiene el benceno? (...) Entonces, ¿el benceno cumple con la regla de Hückel? (...) Entonces, ¿está bien? ¿Qué les parece? ¿Es aromático? (...) ¿Cuántos electrones π tiene el ciclobutadieno? Fíjense, entonces, no cumple la regla de Hückel, ahora ¿cumple todas*

las otras, eh, características? ¿Es plano? (...) ¿Es cíclico? (...) ¿Tiene dobles enlaces conjugados? (...) tenemos al ciclohexeno ¿es aromático? (...) ¿Por qué, no?"

D5: *"Flecha de resonancia, ¿sí? Recuerden, que hay determinada terminología que se tiene que usar en química y esto es flecha de resonancia."*

D4: *"¿Cómo? Sustitución, ¿qué era? Sustituir algo"*

Alumnos: *"Cambiar. Cambiar un hidrógeno por otra cosa."* (Todos juntos, se oye esto sobre el murmullo)

D4: *"¿Qué es sustituir el novio? Cambiarlo, como hoy tenemos uno, mañana tenemos otros, sustituimos, ¿sí? ¿Se entiende? Entonces, cambiamos, ¿qué? Un hidrógeno, ¿sí?, por algo, por un... Se va el hidrógeno, ¿sí? Y viene alguien, otro grupo, ¿sí? Que no va a ser el hidrógeno. Entonces, ¿qué cambió? El hidrógeno, por otro grupo, ¿está bien?"*

Además, D3 y D5 llamaron la atención sobre que todos los ejemplos de sustituciones electrofílicas poseen el mismo mecanismo y D3 lo ilustró desarrollando la acilación y la sulfonación del benceno. Es decir, otro aspecto que se considera dificultoso en la enseñanza es la detección de puntos en común y aspectos generales que puedan hacer los estudiantes de la información que se les presenta en lugar de hechos y datos aislados que saturan la memoria de trabajo.

D3: *"Todas las reacciones son iguales, todas."*

D5: *"Ustedes van a ver que todas las sustituciones electrofílicas en general, ya sobre el anillo, todas tienen el mismo mecanismo. Lo que va a variar en todos los tipos de sustituciones electrofílicas que vamos a ver es la generación del electrófilo, ¿eh? Así que, ténganlo en cuenta."*

v. ¿Qué cosas sabe el docente sobre sus estudiantes que influyen en la enseñanza de características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

Las docentes utilizaron un estilo comunicacional radial en sus discursos, donde las intervenciones de los estudiantes surgieron a partir de una intervención del docente y no de otro alumno. Es decir que no se promovió la interacción entre estudiantes y en consecuencia tampoco el aprendizaje debido al intercambio entre pares.

Todas las docentes, y más notablemente D4, intentaron disminuir la asimetría con el auditorio permitiéndoles a los estudiantes acercarse y preguntar sus inquietudes. Esto

se evidenció en los vocativos elegidos para dirigirse a los alumnos y en la forma de incluir a la audiencia en la exposición. Además, todas emplearon la segunda persona del plural (*ustedes*) para dirigirse a sus alumnos. D4 utilizó también, formas más coloquiales (*che, chicos*) para dirigirse el conjunto de estudiantes y tanto D3 como D4 hicieron uso de la segunda persona del singular (*vos*) para establecer intercambios con alguno de ellos, o al indicarles u ordenarles algo. También, utilizaron la primera persona del plural (*nosotros*) en forma inclusiva para implicar a sus estudiantes en alguna tarea, o para anticipar lo que se iba a desarrollar después del momento de la enunciación, ya sea inmediatamente o no.

D1: “Para conocer esto concretamente, hacemos este cálculo, y llegamos a la conclusión que son 4 las insaturaciones presentes, ¿sí?”

Muy bien, entonces, vamos a intentar de ahora en más establecer una fórmula estructural probable para el benceno (...)”

D4: “Bueno, no importa, chicos, esperen, no sigamos en discusión por esto (...)”

En el Cuadro V-5 se muestran las intervenciones que realizaron los estudiantes que difieren en la cantidad, aunque también lo hacen fundamentalmente en la calidad y significado.

Cuadro V-5. Número de intervenciones de los estudiantes por minuto de clase.

Idea central	D1	D2	D3	D4	D5
1. Características del benceno y los compuestos aromáticos.	0,07	1,14	0,80	3,75	0,55
2. Mecanismo de la sustitución electrofílica aromática.	0,67	0,56	0,85	1,43	1,20

Se observa que la D3 mantiene un promedio de intervenciones de sus alumnos bastante semejante independientemente de la IC en cuestión. Por otro lado, D1 y D5 promueven o permiten una mayor participación de sus estudiantes en la IC2, mientras que D2 y D4 la disminuyen.

Durante la explicación de la IC1, el rol principal de los alumnos de D1 fue escuchar y seguir el razonamiento de la docente. En cambio, los estudiantes de los otros grupos, en mayor o menor grado, fueron reconocidos como interlocutores válidos y se propició

su participación indagando sus conocimientos previos retroalimentando positivamente sus respuestas y por tanto, favoreciendo su motivación.

D2: *“La regla de Hückel dice que tiene que tener una determinada cantidad de electrones π , que está dada por esa fórmula de $4n + 2$, donde n es un número entero y pequeño, y, ¿de dónde sale esa regla de Hückel?”*

Alumno: *“Se relacionaba con los orbitales”*

D2: *“Claro, perfecto, el tema de los orbitales moleculares, la energía, la primera orbital va a tener la menor energía y puede tener hasta dos electrones (...)”*

D4: *“Todos estos conceptos, ya los tenemos, ya sabemos que es un nucleófilo, ya sabemos lo que es un nucleófilo. Sabemos los tipos de reacciones que existen, ¿no? Fue lo primero, que vimos, ¿qué tipo de reacciones hay?”*

Alumnos: *“Sustitución / Adición”* (Hablan todos juntos y no se alcanza a oír bien)

D4: *“Bien, ¿los alquenos que tipo de reacción tenían?”*

Particularmente, el contexto generado por D4 favoreció que sus estudiantes se convirtieran en verdaderos protagonistas del desarrollo del contenido y por lo tanto participaran de la construcción de significados compartidos haciéndose responsables de su aprendizaje.

Alumno: *“Si yo tengo un ciclohexeno con un solo doble enlace, ¿es aromático?”*

D4: *“Bien, buena pregunta. Esa es una pregunta para todos que les hace su compañero, para que piensen un rato, tenemos al ciclohexeno, ¿es aromático?”*

Alumnos: *“No”*

D4: *“¿Por qué no?”*

Durante la explicación de la IC2, los estudiantes de D1 modificaron su rol de oyentes a partícipes solicitando aclaraciones o respondiendo a preguntas, ya sea indagativas o evaluativas. La docente intentó promover un aprendizaje reflexivo relacionando el tema del día con el de clases anteriores como estrategia para el estudio.

D1: *¿Cómo planteamos la estabilización de este carbocatión? Por deslocalización de electrones π , deslocalización de electrones π . A diferencia de lo que era la hiperconjugación que lo que se deslocalizaba o lo que se dispersaba eran electrones de tipo σ . Repasen comparativamente con alquenos, ¿está bien?*

En la clase de D5 muchas veces se “invitó” a los estudiantes a jugar un “juego de adivinanzas” (Edwards y Mercer, 1994) en donde la docente fue reformulando la pregunta hasta que los alumnos pudieran responderla, descubriendo el significado.

D5: *“En un segundo paso... este oxhidrilo protonado del ácido nítrico, ¿qué les parece a ustedes? ¿En qué se transformó?”*

Alumnos: (Inaudible)

D5: *“En un buen grupo...”*

Alumna: *“Saliente”*

D5: *“Saliente”*

D3 y D5 también aconsejaron a sus alumnos, pero sus recomendaciones se inclinaron hacia la simplificación en lugar de la reflexión sobre el contenido. Ambas señalaron el carácter común del mecanismo para todas las sustituciones electrofílicas aromáticas y, que por lo tanto, no era necesario estudiarlas por separado. Además, en el caso de D3, mencionó algunos “trucos” para contestar correctamente los ejercicios. La construcción discursiva de estos dos grupos de estudiantes los muestra como dependientes y con dificultades para la construcción de su propio conocimiento, pero capaces de un aprendizaje memorístico y algorítmico.

Algunas veces, las intervenciones de los estudiantes fueron interpretadas por la docente (D2) como sustento de sus explicaciones sin profundizar en el significado con el que fueron planteadas.

D2: *“¿Qué les resulta a ustedes más gráfico? ¿La representación con el círculo interno o la representación de las dos estructuras de Kekulé conectadas con una flecha de resonancia?”*

Alumno: *“Depende para qué, lo ideal es con el círculo, pero...”*

D2: *“O sea, les queda más claro el concepto de que esto es un híbrido de resonante en el cual los electrones no están ubicados particularmente formando uniones dobles y simples, sino que están moviéndose en todos los átomos.”*

Si bien fueron casos aislados, que la docente interpretara la respuesta sin repreguntar es una forma de desautorización de los estudiantes como interlocutores. Lo mismo puede notarse en la siguiente cita en donde la docente, aunque evalúa y la respuesta obtenida fue correcta igualmente aclara como si la respuesta hubiera sido incorrecta. Esto podría interpretarse alternativamente como un esfuerzo de la docente para que el concepto fuera comprendido, pero de todos modos, invalida la respuesta brindada por los alumnos.

D2: “Esta carga positiva, ¿sí? ¿Cómo podemos ver que realmente corresponde a una carga positiva? Haciendo el cálculo de la carga formal. ¿Cuántos electrones tiene que tener un carbono?”

Alumno: “Cuatro”

D2: “Cuatro, y, ¿cuántos tiene, ahí?”

Alumnos: “Tres”

D2: “Por qué son tres y no dos, porque yo veo dos uniones dibujadas ahí, ¿sí? Pero en realidad la unión con el hidrógeno no la estoy viendo, porque no... no es necesario representarla pero está, ¿mh? O sea, si de los cuatro electrones tengo nada más que tres, eso indica que hay una carga positiva que está sin compensar”.

De diferentes modos, las docentes intentaron generar un buen clima de clase permitiendo en mayor o menor medida la participación de sus estudiantes respondiendo preguntas, exponiendo su pensamiento, pidiendo explicaciones y hasta supervisando la explicación de la docente.

D4: “Si tuviéramos una reacción, por la cual se obtuviera uno de cadena abierta, perdón uno de adición... Me daría fijense, que en el diagrama de energía... (Señala el diagrama de energía que hizo en el pizarrón) ¿Sí?”

D4: Díganme que hago las cosas mal. (Refiriéndose a que el gráfico representado en el pizarrón estaba torcido). ¿Sí? Obtendría este producto, ahora, esto si fuera una adición, ¿sí? Si en lugar de una adición, hay una sustitución, ¿adónde voy a obtener? Voy a obtener un producto de mucha menor energía, ¿sí?”

Alumna: “Disculpame D4, ¿por qué hay menor energía en la sustitución?”

En síntesis, en todos los discursos se evidenció la intencionalidad de las docentes de acercarse a su auditorio, y así allanar el camino de los alumnos para hacer consultas y constituirse en protagonista de su aprendizaje, aunque sin atender a la posibilidad de aprendizaje entre pares. Sin embargo, en todos los discursos y para las dos ideas centrales analizadas pudieron reconocerse diferencias en la construcción del rol de los alumnos y en la teoría en uso sobre el aprendizaje lo cual se relaciona con sus CDC en uso. En líneas generales puede decirse que para el caso de la IC2 se propicia un alumno más activo que en la IC1, quizás porque se priorice el aprendizaje del mecanismo de reacción por sobre las características de los compuestos aromáticos, lo cual es coherente en función del tiempo promedio destinado a cada una de las ideas centrales (IC1: 8,7% e IC2: 14%, [Figura V-2, p. 205](#)). Además, de acuerdo con las intervenciones de los estudiantes y a la forma en que respondieron las docentes, se pudo inferir que conocen las dificultades de sus alumnos para encarar el estudio de estos temas y por lo

tanto los ayudaron brindándoles estrategias para hacerlo ya sea aprendiendo reflexivamente o en forma memorística, repitiendo reglas o utilizando algoritmos (“trucos”) que los ayuden a resolver ejercicios.

vi. ¿Qué otros factores influyen en la enseñanza de características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

En el desarrollo de ambas ideas centrales las docentes mantuvieron el ambiente asimétrico característico de toda clase, presentándose como la autoridad competente y guía para la construcción de significados. No obstante, se identificaron con su grupo utilizando la primera persona del plural de modo inclusivo para captar la atención del auditorio, apelando a la experiencia, intereses y conocimientos compartidos, y en algunos casos, utilizaron la ironía como fórmula de identificación.

D1: “Entonces... (se le cae el borrador). Voy a terminar con todos los borradores de la facultad...” (Risas).

D4: “Ella, porque ella, todo esto viene porque su compañera, molesta (risas), eh, me preguntó, del, ¿cómo es? De que si había uno con dos electrones π que fuera aromático.”

En general, las docentes más jóvenes (principalmente D4) utilizaron un registro coloquial y en algunos casos dieron ciertos indicios de complicidad con sus estudiantes.

D4: “Bueno, che, ¿alguien sabe que vamos a ver hoy? (...) El benceno, bien. Yo puse ahí, si quieren es un hexágono, ¿sí? Con un circulito en el medio, con un ombligo, si quieren decir, eso puede ser. Pero es un benceno, ¿por qué lo formulo así? (...) Ahora, si yo les formulo... el ciclobutadieno, no es un cuadrado o una cajita feliz de Mc Donalds, esto es un ciclobutadieno. ¿Cuántos electrones π tiene el ciclobutadieno?”

D4: Porque la duda de ella era si tengo dos anillos, como en este caso, en un mismo compuesto, ¿sí? Pero no, a ustedes le van a dar a comparar anillos, a ver, si este anillo es aromático o no es aromático, ¿está bien?

Además, en el desarrollo de la IC2 las docentes se mostraron como ejemplos a seguir al enseñar los procedimientos para representar el intermediario de la reacción. Esto se evidenció en el uso de la primera persona del singular, mucho más frecuente que en la

enseñanza de las características de los compuestos aromáticos. Este recurso fue principalmente utilizado por D2 y fue apenas usado por D1.

D2: “(...) Para ir siguiendo el esquema, ¿mh? Si yo marco son estos dos enlaces que están involucrados en el movimiento de los electrones, lo que voy a hacer es, por ejemplo, en este carbono yo ya tenía un hidrógeno, el hidrógeno estaba, y ahora este duplete electrónico lo utilizo para formar la unión covalente con el electrófilo, ¿sí? Si yo usé estos dos electrones para formar la unión covalente con el electrófilo, este carbono, ¿cómo quedó? Deficiente de electrones, por lo tanto me queda con una carga positiva. Estos dos enlaces, ¿mh? Éste y éste, los escribo tal cual porque estos enlaces, ¿mh? Para esta estructura canónica no fueron afectados.”

Tanto D2 como D3 reconocieron no ser la única fuente de conocimiento a la cual el alumno puede recurrir.

D2: “Hasta acá, supongo que esto es, un comentario de lo que pudieron encontrar en la guía, supongo que no habrán tenido demasiados problemas. Bueno, la mayor parte de los libros supongo que son bastante más claros que yo.”

D3: “Todo esto que yo les puse acá..., todo esto que yo les escribí acá, todas estas estructuras resonantes, las van a encontrar en algunos libros de esta manera, ¿sí? Entre corchetes, el electrófilo, el hidrógeno y un circulito punteado con una carga positiva, ¿sí? Eso significa que hay un movimiento electrónico dentro de este anillo aromático que va a deslocalizar la carga positiva que se generó por el ataque del electrófilo, ¿sí?”

En cuanto a la macroestructura y gestión de la idea central, las docentes mantuvieron un discurso mayormente ordenado, en donde la continuidad y la coherencia global del tema se mantuvieron, evidenciándose en los enlaces retóricos utilizados. Por ejemplo, incluyeron títulos, objetivos y reformulaciones, y además emplearon señales de continuidad (*Bien, entonces...*), de tema (*Ahora que conocemos estas características del anillo aromático, vamos a ver cómo reacciona*), de reagrupamiento (*Esto que hicimos recién se llama mecanismo general*), recapitulaciones.

La menor legibilidad en algunos casos (D4) se debió a la necesidad de intervenciones para gestionar la clase en general (*Hablan muy fuerte, hablen más bajo*) o debido a la parcialización de alguna explicación que no incluía a todo el grupo.

Alumna: “Si tengo un compuesto que no cumple con Hückel, pero tiene unido un fenilo que es aromático...”

D4: “No, pero estás comparando... o sea, vos comparás ciclos, este es aromático y este no es aromático.

A ver, escuchen todos, ¿sí? Porque por ahí la duda se plantea.

O sea, si tenés, digamos un compuesto que tiene dos anillos, uno es aromático y el otro es no aromático, vos ahí ya tenés otra cosa. Generalmente, comparás, este anillo es aromático, no es aromático, este otro, es aromático no es aromático, estás comparando estos dos.

Si tenés un metileno, que está unido a un fenilo por un lado, y a un ciclo, no existe además, pero... Entiendo lo que vos decís, ahí tenés dos comp, o sea, 2 familias diferentes de compuestos, no podés decir que es una cosa ni que es la otra.”

En síntesis, se puede afirmar que en el CDC en uso sobre estas dos ideas centrales se incluyen estrategias para favorecer la comunicación, persuadiendo y generando un clima motivacional favorable. Esto se demostró tanto a través de la forma en que se presentaron a sus alumnos (*ethos* discursivo), como a partir de la macroestructura del texto. Hicieron un esfuerzo por acercarse al auditorio (apelativos, nosotros inclusivo, ironía, registro coloquial), y al mismo tiempo porque se mostraron como guías en la construcción de significados, solventes respecto al contenido, incluso como ejemplos a seguir, interesadas en todo momento en comunicar un contenido coherente, y preocupadas por el vínculo entre el saber enseñado y el aprendizaje del alumno.

vii. ¿Qué procedimientos/estrategias utiliza el docente cuando enseña características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

El análisis de los actos de habla en los discursos de los profesores permitió identificar las acciones que promueven las palabras que se enuncian. Retomando la clasificación propuesta por Searle ([Capítulo IV, p. 190](#)). En el Cuadro V-6 se describen los de actos de habla identificados en ambas ideas centrales y se ejemplifica con fragmentos de los discursos docentes correspondientes al saber enseñado en la IC1. En el Cuadro V-7 se presentan las diferencias encontradas para cada una de las docentes en cuanto los actos de habla empleados en la enseñanza de cada una de las IC.

Cuadro V-6. Actos de habla identificados en la enseñanza de ambas IC.

Acto de habla	Descripción	Ejemplos pertenecientes a la IC1 ⁹
INFORMATIVOS	Evocar	Enunciar conocimientos que se consideran conocidos por los alumnos. <i>D1: "Eso lo hicimos tanto para compuestos alifáticos como para como para compuestos cíclicos."</i>
	Exponer	Desarrollar un contenido temático afirmando, describiendo y/o narrando. <i>D2: "Cada uno de los carbonos tiene una orbital p, dónde ubica el cuarto electrón de cada uno de estos átomos."</i>
	Elaborar	Presentar información adicional con respecto a otra dicha anteriormente ya sea por el docente o por algún alumno. <i>D3: "Tiene que cumplir con la ley de Hückel. Esto es cuatro n más dos electrones π."</i>
	Sintetizar	Resumir lo expuesto o comunicado por él mismo en esa clase o en clases anteriores. <i>D4: "Cada familia de compuestos van a tener propiedades semejantes, que van a ser diferentes a las que vimos la clase pasada."</i>
	Repetir	Reiterar lo dicho o hecho por parte de un alumno expresando acuerdo. <i>D5: "Entonces, ¿cuántos electrones π tiene el benceno?" Alumno: "Seis" D5: "Seis"</i>
	Reformular	Apoyar su formulación en lo dicho por el alumno pero introduce cambios generando siempre una modificación en el significado. <i>D3: "Bien, entonces, una de las primeras características es que debe ser cíclico. ¿Qué más?" Alumna: "Tiene que tener la mayor cantidad de insaturaciones." D3: "Bien, tiene que tener, no sé si la mayor, pero sí una cierta conjugación."</i>
	Ejemplificar	Ilustrar con casos. <i>D1: "Bien, cuando uno empieza a estudiar toda esta familia de compuestos, ve que el compuesto aromático de referencia es el benceno, cuya fórmula molecular es C_6H_6, fórmula molecular."</i>

⁹ En algunos ejemplos para contextualizar el fragmento citado es más largo que el acto de habla el cual está identificado en negrita.

	Argumentar	Concluir a partir de datos obtenidos o de fenómenos observados, justificados en el conocimiento científico, con el apoyo o no de calificadores modales y/o refutadores o excepciones (Jiménez y Erduran, 2007).	D4: “Si, que en realidad hay una deslocalización de esos electrones. No es que hay instauraciones, sino, fíjense que todos los orbitales p, ¿sí?, están adyacentes, entonces lo que hay es una deslocalización de esos electrones, ¿sí? Por arriba y por debajo del plano, ¿lo ven? ¿Entienden? que tenemos orbitales p que están todos, o sea, tenemos dobles enlaces conjugados, ¿está bien? Tenemos orbitales p que me permiten que esos electrones, ¿sí? Estén, eh, estén girando, que me formen una nube de electrones por arriba y por debajo de este anillo.”
	Comparar	Examinar o analizar dos o más objetos para descubrir sus diferencias o semejanzas. (Se incluyen en este acto de habla el uso de analogías)	D4: “Cuando teníamos dos orbitales p, como en un alqueno, teníamos este par de electrones que estaban, ¿sí? Ahí compartiéndose, en los orbitales π , orbitales de enlace π , ¿sí? Acá tenemos orbitales atómicos p que forman orbitales de enlace π . Bien, si ustedes ven así, ¿qué dirían? Que no es un benceno, sino que, ¿qué sería?”
	Responder	Contestar a las preguntas planteadas por los alumnos	Alumno: “Una pregunta, ¿cómo sé que es un plano?” D4: “Porque es un ciclo, y la única forma, que tenés, que siempre tenés que ver, digamos, la disposición que pueden tomar, esto no lo podés doblar, digamos. Cuando tenés un carbono que tiene hibridación sp^3 , ahí es dónde se va a doblar.”
COMISIVOS	Anticipar	Anunciar lo que se va a hacer en la clase, ya sea en lo inmediato o después de un tiempo de clase.	D3: “El sustrato orgánico con el que vamos a trabajar hoy es el anillo aromático, ¿sí? Y el tipo de reacción... que va a dar, en esta primera parte del análisis, ¿sí?, porque vamos a tener dos clases de compuestos aromáticos, en esta primera parte vamos a trabajar con la SEA.”

DIRECTIVOS	Indagar	Averiguar los conocimientos previos sobre el tema a desarrollar.	D2: "¿Cómo tiene que ser la cadena carbonada? Eh, ¿lic, eh, lineal o cíclica?"
	Dar pistas	Orientar la dirección del pensamiento.	D4: "O sea, no estamos mintiendo. ¿Qué pasa?, ¿por qué se llega a la conclusión de que en realidad no es un ciclohexatrieno? ¿Qué les parece?"
	Evaluar	Comprobar el aprendizaje de los alumnos sobre la idea central que se está desarrollando.	D5: "Entonces, ¿cuántos electrones π tiene el benceno?"
	Corroborar o pseudoevaluar	Chequear si los alumnos entienden o comprenden lo que se dijo.	D4: "¿Sí? ¿Estamos todos de acuerdo?"
	Llamar la atención	Remarcar que determinado contenido para despertar el interés en el alumno.	D1: "Fíjense que esta fórmula me está diciendo que la relación entre carbono e hidrógeno es uno a uno."
	Aconsejar	Recomendar algo que será beneficioso para el aprendizaje de determinado tema.	D5: "Recuerden, que hay determinada terminología que se tiene que usar en química y esto es flecha de resonancia."
	Ordenar	Mandar que se haga algo.	D1: "Vayan ubicándose en la guía en la página 64."
	Preguntar	Pedir información que no conoce o no pudo escuchar bien.	D4: "¿Cómo?"
EXPRESIVOS	Calificar	Asignar un valor a lo dicho por los alumnos.	D2: "(...) ¿de dónde sale esa regla de Hückel?" Alumno: "Se relacionaba con los orbitales" D2: "Claro, perfecto"

Cuadro V-7. Actos de habla identificados en el discurso de las docentes.¹⁰

TIPOS DE ACTO DE HABLA		D1		D2		D3		D4		D5	
		IC1	IC2								
INFORMATIVOS	Evocar	X	X			X	X	X	X	X	
	Exponer	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Elaborar	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Sintetizar	X	X		X			X			
	Repetir	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Ejemplificar	X		X		X	X	X	X		
	Argumentar	X	X		X			X	X		X
	Reformular					X	X				
	Comparar		X		X			X	X		X
Responder		X				X	X	X			
COMISIVOS	Anticipar	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DIRECTIVOS	Indagar		X	X	X	X		X	X	X	X
	Dar pistas		X		X	X		X	X		X
	Evaluar		X		X		X	X	X	X	X
	Corroborar	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	Llamar la atención	X	X		X		X	X			
	Ordenar	X	X	X				X	X		
	Preguntar		X					X	X		
Aconsejar		X			X		X		X	X	
EXPRESIVOS	Calificar			X		X		X	X		X

¹⁰ Se somborean los cuadros de los actos de habla que fueron enunciados por cada una de las docentes para enseñar una sola de las ideas centrales.

Como puede observarse los docentes desplegaron en promedio una mayor cantidad de actos de habla para la enseñanza del mecanismo de reacción que para el desarrollo de la primera idea central. Específicamente en cuanto a los actos de habla informativos, si bien no hubo grandes diferencias en cuanto a la cantidad utilizada para el desarrollo de ambas ideas centrales, fue mayor el número empleado en el caso de la IC2. También se evidenció una diferencia en la calidad de los mismos. Mientras que las exposiciones en la IC1 consistieron principalmente descripciones (D1, D2 y D5) y en menor medida narraciones que en algunos casos apelaban a un lenguaje antropomórfico (D3 y D4), estas últimas fueron más evidentes en el desarrollo de la IC2 (D3). Cabe recordar que las narraciones con lenguaje antropomórfico es una estrategia de enseñanza que también fuera presentada por algunos libros de texto ([Capítulo III, p. 136](#))

D1: “(...) y pensamos, el hecho de que este carbocación se pueda estabilizar y pueda tranquilizarse un poco, de la misma forma que planteamos la estabilización de un carbocación alifático...”

D3: “Porque si yo tengo un anillo aromático que es muy estable, no va a querer perder su aromaticidad y su estabilidad, ¿sí?”

D4: “(...) supongo que deben estar diciendo que es alguien que le gustan los electrones.” (Refiriéndose a los electrófilos)

Con respecto a las comparaciones, las mismas se detectaron principalmente en los episodios de la IC2 ya que como se ha indicado las docentes enunciaron las diferencias y similitudes entre el mecanismo de la adición electrofílica y el de la sustitución electrofílica aromática, y en un caso aislado, las analogías (D4). También esta estrategia había sido utilizada por casi todos los libros de texto que se han editado en los últimos treinta y cinco años ([Capítulo III, p. 134](#)).

En cuanto a las argumentaciones se utilizaron al enseñar la IC1 para justificar por qué el benceno no puede considerarse un ciclohexatrieno (D1) y la causa de la deslocalización electrónica (D4). En la IC2, se emplearon como estrategia comunicativa para tres puntos principales:

- 1) La reactividad de los compuestos aromáticos frente a electrófilos.

D1: “(...) ¿Por qué? Porque en última instancia, el benceno tiene electrones π , de la misma manera que tiene electrones π un doble enlace, o un triple enlace, ¿está bien? Quiere decir que el benceno de la misma forma que un alqueno es una fuente de electrones. Razón por la cuál va a ser atacado, ¿por qué tipo de reactivos?”

Alumnos: (Inaudible)

D1: “Reactivos de tipo electrofílico, ¿está bien?”

D4: “Habíamos dicho y nos cansamos de decir que el... el benceno tiene esa nube de electrones por arriba y por abajo, lo que hace que reaccione muy fácilmente, ¿con quién? Con un electrófilo, alguien que le gusta los electrones. Entonces toda esta nube de electrones va a tender a reaccionar, ¿sí? Con el electrófilo, ¿está bien? Y que va a dar un producto de sustitución, entonces, ¿qué tipo de reacción van a dar los grupos aromáticos, el benceno y todos sus derivados? Sustitución electrofílica aromática, aromática porque se da sobre el anillo aromático, ¿sí?”

2) Los fundamentos de la no aromaticidad del intermediario.

D1: “Entonces, el carbocatión es cíclico pero no es plano. Esto quiere decir que esa capa cerrada de electrones π desapareció. Una de las tres condiciones para que un compuesto sea aromático, ya no se cumple. Y tampoco se cumple Hückel, porque ahora, si hacemos $4n + 2$, ¿a qué va ser igual, ahora? ¿Cuántos electrones π tengo? ¿Cuántos electrones π tengo en el carbocatión?”

Alumnos: “Cuatro”

D1: “Cuatro, desapareció un par π , ¿sí? Si hacemos el cálculo van a ver que n no es un número entero, n pasa a ser fraccionario. Entonces, dejó de cumplirse la condición de que tengo que tener una capa cerrada de electrones π , porque el carbocatión ya no es plano, y además, no se cumple la regla de Hückel.”

3) La razón por la cual los compuestos aromáticos sufren reacciones de sustitución y no de adición.

D2: “Entonces, si yo utilizo electrones π , para una reacción de adición, lo que hago descontinuar, ¿mh? El, eh, la posibilidad de movimiento de esos electrones, por lo tanto, les hago perder esa capacidad de deslocalización, o sea, les hago perder esa condición de aromáticos, ¿mh? Entonces, lo que tiende la molécula es a cambiar alguno de sus átomos, ¿mh? De los átomos unidos al anillo, pero no adicionar, sino sustituir.”

Con respecto a los actos de habla directivos, si bien se profundizará sobre ellos en el apartado siguiente, es de destacar la diferencia existente en la variedad de estrategias comunicativas al comparar la enseñanza de ambas IC, presentándose en mayor cantidad en el desarrollo de la segunda de las ideas. En este sentido, es de destacar los

empleados por las dos docentes más experimentadas y entre ellas fundamentalmente por D1 (Cuadro V-7). La diferencia tanto en los actos de habla informativos como en los actos de habla directivos, estaría señalando propósitos comunicacionales diferentes para cada una de las IC y por ende teorías en uso sobre la enseñanza distintas de acuerdo con el contenido desarrollado. El hecho de que al desarrollar la IC2 las docentes en su mayoría, hayan empleado mayor cantidad de actos de habla informativos y que entre ellos se hayan presentado más argumentaciones y exposiciones del tipo narrativo, así como también mayor cantidad de actos de habla directivos estaría de acuerdo con un propósito conversacional deliberativo. Es decir, que a partir del CDC puesto en juego en la clase se adoptó una enseñanza para el mecanismo de reacción en la cual se negociaron los significados para que los mismos fueran compartidos por sus estudiantes.

En el caso de la IC1, el objetivo comunicacional fue mayormente descriptivo, lo cual fue evidenciado en el tipo de exposiciones predominantes, así como en la menor cantidad de actos de habla directivos. De esta manera, la teoría de enseñanza en uso de las características estructurales de los compuestos aromáticos estuvo mayormente ligada a un modelo tradicional.

Entre las posibles causas que justificarían esta diferencia podría estar la importancia relativa dada a cada una de las IC y a la adjudicación de un mayor grado de dificultad para su aprendizaje a la segunda de ellas, ya que también se propició un aprendizaje más activo y se le destinó más tiempo de clase a la enseñanza del mecanismo de reacción de la SEA.

Igualmente, existieron diferencias en el CDC en uso de cada una de las docentes en cuanto a la teoría de enseñanza que guió su accionar como se muestra en el Cuadro V-8 para cada una. De las IC analizadas.

Cuadro V-8. Teorías en uso sobre la enseñanza de los distintos docentes según la idea central.

IDEA CENTRAL	D1	D2	D3	D4	D5
<p>Características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos.</p>	<p>Utiliza principalmente actos de habla informativos, lo que es consistente con un objetivo comunicacional descriptivo, y con una enseñanza tradicional.</p>	<p>Al igual que D1 emplea mayormente actos informativos pero <i>lo dado</i> es recuperado de lo que dicen los alumnos y no a través de la evocación.</p>	<p>Se acerca a un objetivo comunicacional deliberativo, esto es a la negociación de significados, pero no evalúa el conocimiento de sus alumnos.</p>	<p>Es la docente que más se acerca a una enseñanza entendida como construcción de significados compartidos ya que además de enunciar actos informativos, indaga, da pistas y evalúa la comprensión de sus alumnos</p>	<p>Al igual que D2 y D3 deja traslucir en su discurso una concepción de enseñanza intermedia entre un modelo tradicional y un modelo de negociación de significados.</p>
<p>Mecanismo de la SEA.</p>	<p>Al desarrollar esta idea central, la docente cambia su objetivo comunicativo, el cual se asimila a un fin deliberativo y por lo tanto una enseñanza entendida como construcción de significados compartidos.</p>	<p>En menor medida que D1, pero en el mismo sentido, su enseñanza se acerca más a la construcción de significados compartidos con sus alumnos.</p>	<p>A diferencia de D1 y D2, la enseñanza de esta idea central se hace más tradicional, ya que se detectan una mayor variedad de actos de habla informativos, esta se hace menor en los actos de habla directivos. No indaga conocimientos previos, ni da pistas, solamente llama la atención sobre lo que ella expone y pseudoevalúa (corroborar) o evalúa la comprensión del saber que ella construye.</p>	<p>Mantuvo el objetivo comunicativo deliberativo, y por lo tanto la enseñanza como construcción de significados compartidos.</p>	<p>Al igual que D4, mantuvo el mismo objetivo comunicativo para la enseñanza de las dos ideas centrales, aunque en este caso también dio pistas a sus alumnos para orientarlos en su razonamiento.</p>

viii. ¿Cómo evalúa el docente la comprensión o no de sus alumnos mientras enseña las características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática?

Si bien a lo largo de las exposiciones de las docentes, para ambas ideas centrales, aparecieron una cantidad importante de preguntas y cuestiones, no siempre constituyeron actos de habla evaluativos ([Cuadro V-6 y V-7, p. 236 y p. 239](#)). En algunas ocasiones cumplieron fines retóricos para la simulación dialógica o una función pseudoevaluativa para gestionar la continuidad de la clase. Otras preguntas fueron planteadas para indagar los conocimientos previos de los estudiantes.

Las evaluativas, en general, fueron de baja demanda cognitiva y referidas principalmente a contenidos conceptuales y en mucha menor medida, sobre contenidos procedimentales.

D2: “Si tuviesen que orbitalizar el benceno, ¿sí? ¿Cómo lo harían? ¿Qué escribirían?”

Alumno: “La estructura de Lewis, ah, para orbitalizarlo (empieza a contestar y se corrige y no sigue).”

D2: “Orbitalizarlo, orbitalizar (Espera la respuesta aunque los alumnos no contestan)”

D1: “Esto sería el mecanismo general de la reacción que caracteriza al benceno y sus derivados, que fíjense, es una adición seguida de eliminación. Es decir, adición más eliminación. ¿Qué será adicionar algo y eliminarlo después?”

Alumnos: (Inaudible)

D1: “Sustitución, y fíjense que en definitiva, no hemos hecho más que sustituir o reemplazar uno de los hidrógenos del anillo bencénico por un electrófilo, ¿está bien?”

D3: “Los dobles enlaces que no participaron en este ataque se van a mantener en la posición original y como el par electrónico fue cedido a ese electrófilo, uno de los carbonos quedó con una nueva hibridación, que es la hibridación sp^3 , porque ahora este carbono es tetraédrico, y el otro carbono quedó deficiente de electrones, o sea, ¿cómo quedó?”

Alumnos: “Positivo.”

D3: “Positivo.”

D5: “Bien, este carbono estaba con carga formal positiva, ¿acá cómo va a estar? (Espera la respuesta.) ¿Negativa?”

Alumno: “Tiene que tener positiva.”

D5: “Densidad de carga positiva, ¿sí?”

Se destaca el caso de D4 que utilizó a las preguntas como estrategia de aprendizaje, pidiendo fundamentaciones e hipótesis, y haciendo énfasis en los procesos, la reflexión y la comprensión de significados.

D4: *“Bien, por un lado sustitución, ¿por qué iban a dar reacciones de sustitución?”*

Alumno: *“Porque tienen una nube.”*

D4: *“¿Cómo?”*

Alumno: *“Porque es más estable el producto de sustitución, que el de adición.”*

D4: *“Perfecto, porque cuando tenemos el producto, suponiendo... ¿Cómo?”*

Alumna: *“Porque si tiene una adición deja de tener las propiedades aromáticas.”*

D4: *“Bien, entonces si deja, o sea, si partimos del reactivo de partida, o sea del benceno que sería nuestro producto de, no, producto no, reactivo de partida, ¿no?”*

Del mismo modo, D2 utilizó en varias ocasiones preguntas abiertas aunque en algunos casos debió reformularlas ante la falta de respuesta de sus estudiantes:

D2: *“Bueno, por qué la sustitución y no la adición, si tenemos dobles enlaces y nosotros vimos, o sea, tenemos dobles enlaces, tenemos electrones π , y vimos que esos electrones π en los alquenos daban fácilmente reacciones de adición electrofílica. ¿Cuál es la diferencia entre los alquenos y los compuestos aromáticos?”*

(Espera la respuesta de los alumnos)

¿Es lo mismo tener electrones π en un alqueno o electrones π en un compuesto aromático?”

Alumnos: *“No”* (muy tímidamente)

O simplemente limitó las opciones inmediatamente después de decirla:

D2: *“Ahora, ¿qué tipo de reacción va a estar favorecida? ¿La eliminación, la sustitución o la adición?”*

Alumnos: *“Sustitución.”*

D2: *“La sustitución, sustitución electrofílica y sustitución electrofílica aromática porque tiene características particulares.”*

Como se evidencia en los ejemplos citados de indagaciones y evaluaciones, en general se realizaron retroalimentaciones con afectividad positiva, que resultaron informativas para todo el grupo a través de la socialización directa o reformulada de la respuesta particular. Por lo tanto, el clima generado en la clase por todas las docentes varió entre poco demandante y no se registró ningún caso de climas desprotegidos o destructivos.

ix. A modo de síntesis.

En el Cuadro V-9 se hace un resumen de las respuestas al ReCo obtenidas a partir del análisis del discurso que documenta el conocimiento docente sobre la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática.

4. Conclusiones y reflexiones finales.

Incrementar nuestros conocimientos sobre la enseñanza de la Química Orgánica, sobre el saber realmente enseñado de la asignatura, permitiendo establecer semejanzas y singularidades incidirá luego en el mejoramiento de la práctica áulica favoreciendo el aprendizaje de los alumnos.

El análisis del discurso demostró ser una herramienta potente. La reconstrucción de los patrones temáticos, resultó ser una buena estrategia para determinar las ideas centrales. Las diferencias encontradas muestran claramente que a pesar de desarrollarse los mismos contenidos de acuerdo con las especificaciones curriculares, esta metodología permite detectar las diferentes manifestaciones de secuenciación de los temas y ritmos de los docentes individuales. En definitiva, la cronogénesis muestra como en cada una de las clases se va construyendo un conocimiento y desarrollando el saber enseñado con características propias. También a partir del análisis realizado respondiendo a la ReCo utilizando el análisis del discurso se pudieron reconocer las diferencias en el conocimiento didáctico según los contenidos y entre las teorías en uso subyacentes a los discursos docentes.

En general para las docentes fue más importante la enseñanza del mecanismo de la sustitución electrofílica aromática que el desarrollo de la primera idea central, características estructurales del benceno y de los compuestos aromáticos. Para esta última se empleó menos tiempo y además en muchas ocasiones no fue evaluada y no se utilizaron tantas estrategias como para la enseñanza del mecanismo de la reacción característica de los compuestos aromáticos.

Cuadro V-9. Documentación del CDC en uso.

Preguntas de la ReCo	Ideas centrales.	
	Características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos.	Mecanismo de la SEA.
<p>i. <i>¿Qué es lo que intentan los docentes que sus alumnos aprendan sobre la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • La definición de los compuestos aromáticos a partir de una serie de criterios o características a cumplir: compuestos cíclicos, planos, con dobles enlaces conjugados y que cumplan la regla de Hückel. • Entre estas características se convirtieron en centrales en las explicaciones la deslocalización electrónica de los orbitales π y la planaridad de los compuestos. • Que estos compuestos pueden representarse por distinto tipos de fórmulas destacándose la representación orbital (representación de Coulson) que fue fundamental para presentar al benceno como una capa cerrada de electrones π. • Los aspectos consensuados de la ciencia, evidenciado en la primacía en los discursos de los niveles simbólicos y submicroscópicos y de los tres primeros niveles del lenguaje químico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Que los electrófilos son atraídos por los electrones π del benceno, formándose un carbocatión cíclico no aromático, que a diferencia de los alquenos no sufre una adición, sino una eliminación debido a las características del nucleófilo. • Que las fórmulas a utilizar para representar el mecanismo son las de Kekulé. • Que hay que utilizar flechas curvas para representar el movimiento electrónico, porque se trata de una convención, o porque se representa una realidad (los nucleófilos son los que atacan a los electrófilos y no viceversa). • Que el carbocatión intermediario se representa a través de estructuras resonantes, que representan la deslocalización electrónica, que en algún caso se asimiló a la mezcla de estructuras canónicas. • Los aspectos consensuados de la ciencia y a veces solamente “trucos” para resolver ejercicios, evidenciado en la primacía en los discursos de los niveles simbólicos y submicroscópicos y de los tres primeros niveles del lenguaje químico, centrándose en el N1 al explicar la forma en que se representa el carbocatión intermediario como un híbrido de resonancia.

<p>ii. <i>¿Por qué es importante para los estudiantes aprender sobre la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Para comprender la SEA y a la SEA como causa del descubrimiento de esta clase de compuestos. • No se presenta como importante para la actividad profesional, la vida cotidiana u otras materias de la carrera 	<ul style="list-style-type: none"> • Para conocer la reacción característica de los compuestos aromáticos, determinada por la estructura de este tipo de sustancias. • Para diferenciarla de las reacciones de los alquenos que también poseen electrones π. • No se presenta como importante para la actividad profesional, la vida cotidiana u otras materias de la carrera
<p>iii. <i>¿Qué otra cosa saben los docentes sobre la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Que a partir de datos experimentales se puede llegar a conclusiones y hay datos experimentales que constituyen piedras angulares. • Que la ciencia es realizada por científicos que hipotetizan resultados a obtener en los experimentos que luego realizan. • Que el conocimiento científico es provisional. Ahora se pueden entender aspectos de la química que antes no. 	<ul style="list-style-type: none"> • Que los químicos generan modelos teóricos que puedan explicar la estabilidad de un carbocatión. • Que los experimentos conforman la evidencia para clasificar a los compuestos aromáticos y a los alquenos como diferentes.

<p>iv. <i>¿Qué dificultades están relacionadas con la enseñanza de la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none">• Los conceptos y aspectos que han sido identificados como difíciles en la enseñanza de esta idea central fueron:<ul style="list-style-type: none">○ Híbrido de resonancia (Analogías).○ Características de los compuestos aromáticos, específicamente el significado de la regla de Hückel (Llamados de atención y evaluación de la comprensión).○ El lenguaje químico (Llamado de atención).	<ul style="list-style-type: none">• Los conceptos y aspectos que han sido identificados como difíciles en la enseñanza de esta idea central fueron:<ul style="list-style-type: none">○ La forma en que se representa el intermediario de reacción (Llamado de atención)○ El significado de las estructuras resonantes (Evaluación).○ El modo en que los enlaces se rompen y se forman, y los balances de cargas que se dan en la SEA (Distintas formas de explicar el tema, llamado de atención, evaluación)○ Lo que comprende una reacción de sustitución (Analogías, evaluación).○ Que los alumnos puedan entender que el mecanismo es el mismo para todas las reacciones de SEA (Llamado de atención, ejemplificaciones).
---	--	--

<p>v. <i>¿Qué saben los docentes sobre sus estudiantes que influyen en la enseñanza de la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Que si se borra la asimetría (nosotros inclusivo, vocativos que borran la asimetría, en algunos casos coloquiales) se propicia el acercamiento de los alumnos para preguntar sus inquietudes. • Que se los alumnos pueden comportarse como meros escuchas o puede reconocérselos como interlocutores válidos y por lo tanto partícipes activos de su propio aprendizaje. 	<ul style="list-style-type: none"> • Que si se borra la asimetría (nosotros inclusivo, vocativos que borran la asimetría, en algunos casos coloquiales) se propicia el acercamiento de los alumnos para preguntar sus inquietudes. • Que en el desarrollo de esta idea central, es mejor un alumno participativo que responda a preguntas y que pida aclaraciones y que incluso corrijan a sus docentes cuando se equivocan. • Que es preferible que los alumnos intenten aprender reflexivamente (consejos para estudiar el tema). • Que los alumnos pueden resolver los ejercicios repitiendo reglas o trucos o participando en “juegos de adivinanzas”.
<p>vi. <i>¿Qué otros factores influyen en la enseñanza de la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • La cercanía con el auditorio no borró el rol principal de las docentes en el desarrollo de la idea central, aunque en algunos casos se utilizaron más formulaciones para reducir la asimetría del aula. • Los docentes se mostraron como solventes en el tema al producir discursos coherentes y mostrarse interesadas en vincular a sus alumnos con el saber enseñado. • Tanto debido a la cercanía con el alumnado como por la continuidad y coherencia del discurso, las docentes favorecieron la comunicación del contenido, ya que son capaces de persuadir, influir y motivar a su audiencia. 	<ul style="list-style-type: none"> • La cercanía con el auditorio no borró el rol principal de las docentes en el desarrollo de la idea central. • Los docentes se mostraron como solventes en el tema al producir discursos coherentes y mostrarse interesadas en vincular a sus alumnos con el saber enseñado. • Se mostraron, además, como ejemplos a seguir, cosa que fue distintiva en el desarrollo de esta idea central. • También en esta idea las docentes fueron capaces de persuadir, influir y motivar a su audiencia a través de los elementos discursivos empleados.

<p>vii. <i>¿Qué procedimientos / estrategias utiliza el docente cuando enseña la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Las docentes evocaron, expusieron, elaboraron, sintetizaron, repitieron, ejemplificaron, argumentaron, compararon y respondieron las dudas de sus alumnos. • Las exposiciones consistieron en descripciones y/o narraciones. En estas últimas se llegó a incluir un lenguaje antropomórfico que dotaba de intencionalidad a los compuestos químicos. • Las argumentaciones estuvieron relacionadas con: <ul style="list-style-type: none"> ○ La justificación de por qué el benceno no puede considerarse un ciclohexatrieno. ○ La causa de la deslocalización electrónica. • Se destina el tiempo principalmente a presentar información, ya que existe, en la mayoría de los discursos, una escasa variedad de actos de habla directivos. • Mayormente existe un propósito comunicacional descriptivo, teoría en uso de la enseñanza ligada a modelos tradicionales. 	<ul style="list-style-type: none"> • En general las docentes desplegaron una mayor variedad de estrategias comunicativas para desarrollar la idea central. • Las docentes evocaron, expusieron, elaboraron, sintetizaron, repitieron, ejemplificaron, argumentaron, compararon y respondieron las dudas de sus alumnos. • Las exposiciones consistieron principalmente en narraciones en las cuales se incluyó un lenguaje antropomórfico que dotaba de intencionalidad a los compuestos químicos. Esto último fue particularmente evidente en el discurso de D3. • La comparación del mecanismo de la SEA se realizó con el de la adición electrofílica. • Las argumentaciones estuvieron relacionadas con: <ul style="list-style-type: none"> ○ El por qué los compuestos aromáticos reaccionan con electrófilos. ○ Los fundamentos en que se basa la no aromaticidad del intermediario. ○ La razón por la cual los compuestos aromáticos sufren reacciones de sustitución y no de adición. • Se presenta la información y se la pone en discusión la misma, evidenciado en la mayor cantidad de actos de habla directivos empleados en promedio por todas las docentes. • Mayormente existe un propósito comunicacional deliberativo y una teoría en uso de la enseñanza ligada a un modelo de construcción de significados compartidos.
--	---	--

<p><i>viii. ¿Cómo evalúan los docentes la comprensión o no de sus alumnos mientras enseña la idea central?</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • No todas las docentes emplearon actos de habla evaluativos, ni indagativos, en su discurso. • Quienes lo hicieron utilizaron preguntas de demanda cognitiva baja referidas principalmente a aspectos conceptuales. • En algún caso se utilizaron las preguntas de indagación y evaluación, tanto como para guiar al alumno en su razonamiento (Acto de habla: Dar pistas), pidiendo fundamentaciones e hipótesis, haciendo énfasis en la reflexión y comprensión de significados. • Se realizaron retroalimentaciones con afectividad positiva o con retroalimentaciones informativas. • La evaluación implicó la generación de un clima en la clase que varió de poco demandante a motivante, pero en ningún caso fue desprotegido o destructivo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Todas las docentes utilizaron preguntas para indagar, dar pistas, evaluar y corroborar o pseudoevaluar a sus alumnos. • Las preguntas utilizadas fueron de respuesta única principalmente relacionadas con contenidos conceptuales. • En algún caso se utilizaron las preguntas de indagación y evaluación, tanto como para guiar al alumno en su razonamiento (Acto de habla: Dar pistas), pidiendo fundamentaciones e hipótesis, haciendo énfasis en la reflexión y comprensión de significados. • En los casos que se utilizaron preguntas de respuesta abierta, si los alumnos no respondían, las mismas se acotaban para guiar a los alumnos. • Se realizaron retroalimentaciones con afectividad positiva o con retroalimentaciones informativas. • La evaluación implicó la generación de un clima en la clase que varió de poco demandante a motivante, pero en ningún caso fue desprotegido o destructivo.
--	--	--

Con respecto a las diferencias en los conocimientos individuales, en casi todos los puntos analizados D4, a pesar de no poseer formación docente formal, se destacó por su mayor compromiso con el proceso de aprendizaje de sus alumnos, utilizando un mayor número de ejemplos, analogías y recursos. La cuestión que surge a partir de estos resultados es si las estrategias desplegadas por esta docente son estratégicamente implementadas, ya que las otras docentes, aunque las conocen eligieron no utilizarlas. Además, cabría preguntarse si el uso de mayor cantidad de actos de habla responde a un mayor conocimiento didáctico del contenido o a un desconocimiento de determinadas características contextuales, como podría ser el hecho de que en el marco de la asignatura con solo presentar la primera de las ideas centrales bastaría para ayudar a los alumnos a construir su propia representación mental sobre el tema que es realmente importante, la sustitución electrofílica aromática. En este sentido, el contexto, condicionaría la elección de clases con alumnos poco participativos. Otra pregunta que puede plantearse es si la formación docente está dando las respuestas necesarias a los problemas reales de las prácticas educativas, impactando en ella para innovarlas o se ven mediadas por la tradición, la antigüedad y la experiencia docente.

En cualquier caso, e indudablemente, este tipo de estudios se hacen imprescindibles para mejorar, no sólo la enseñanza proponiendo nuevas alternativas, sino también la forma en que se plantea la comunicación con los docentes en los dispositivos de capacitación. Este tipo de investigaciones sirven para detectar temas cruciales y describirlos, para luego reflexionar sobre ellos con los docentes de modo de promover mejores y mayores aprendizajes de sus alumnos. Finalmente y en esta línea Abell (2008) señala que:

“Aprender a enseñar ciencia no se trata de adquirir un bolso de trucos basados en un set de estrategias pedagógicas generales, se trata de desarrollar un conocimiento complejo y contextualizado para aplicar a los problemas de la práctica. El CDC nos ayuda a reconocer que el conocimiento que se necesita para enseñar ciencia es diferente del conocimiento para la enseñanza de la literatura. Además, comenzamos a entender que el conocimiento necesario para enseñar el concepto de mol es diferente al conocimiento necesario para enseñar la variación genética. El valor del CDC está en lo que tiene para decirnos sobre el aprendizaje y la enseñanza de la ciencia, lo que en último caso debería afectar a cómo nuestros estudiantes aprenden ciencia”. (p. 1414).

**Capítulo VI. De la Química Orgánica enseñada a la
Química Orgánica aprendida.**



A word cloud of chemistry-related terms. The words are arranged in a vertical, roughly triangular shape, with the largest words at the top and smaller words at the bottom. The colors of the words vary, including dark green, red, orange, and brown. The words are: **caso** (brown), **tipo** (orange), **alumnos** (dark green), **Química** (red), **errores** (red), **análisis** (orange), **respuestas** (dark green), **híbrido** (brown), **orientador** (brown), **reacción** (red), **intermediario** (red), **conocimientos** (green), **fórmula** (green), **fórmulas** (red), **grupo** (red), **apuntes** (green), **Tarea** (orange), **estructuras** (green), **casos** (brown), **reactividad** (brown), **representación** (orange), **resonancia** (dark green), **compuesto** (red), **productos** (red), **estudio** (red), **clase** (red), **información** (green), **estudiantes** (green), **benceno** (brown), **ejemplo** (brown), and **sustrato** (brown).

1. La influencia del CDC en uso en el aprendizaje de los estudiantes.

La misión de todo docente es que sus estudiantes aprendan lo enseña, lo cual fue intencional y especialmente transformado, transpuesto por él para este fin gracias a su CDC. Si bien la enseñanza no determina completamente el aprendizaje (Fenstermacher, 1989), puede verse influido por el docente ya que puede facilitarlos generando condiciones que pongan en marcha los procesos cognitivos más adecuados.

Para describir el aprendizaje de los estudiantes universitarios resulta apropiado analizar la forma en que construyen o reconstruyen representaciones (de manera consciente o no), a partir de la información disponible (libros de texto, apuntes de clase, entre otros) y que puede ser luego utilizada para resolver tareas (problemas y ejercicios). Específicamente para estudiar el aprendizaje de la Química se ha recurrido generalmente al modelo clásico de procesamiento de información que concibe al sistema humano como una serie de memorias conectadas (Pozo, 2008). Siguiendo al reconocido profesor Johnstone (1991, 1993) para describir la forma en que el alumno aprende se recurre a la metáfora computacional, en la cual, la mente consistiría en dos sistemas de memoria interconectados análogos a los presentes en una computadora (Figura VI-1):



Figura VI-1. Modelo de procesamiento de la información (Johnstone, 1991, 1993).

- *Memoria de trabajo*: También conocida como *memoria de corto plazo*, comparable a la memoria RAM. Se caracteriza por su función ejecutiva ya que es la encargada de procesar la información. Al igual que en una computadora posee una capacidad de procesamiento restringida, que si bien depende del contexto y la tarea, en todos los casos implica una limitación en el número de unidades de información que pueden ser procesadas simultáneamente (7 ± 2). Es decir, un exceso de información o un período prolongado de tiempo impide un adecuado procesamiento.
- *Memoria a largo plazo*: Equivalente al disco rígido de la computadora, es concebida como un sistema casi ilimitado en capacidad y duración. En ella se almacenan las representaciones construidas en la memoria de trabajo a partir de diferentes tipos de procesamientos cognitivos y se acude a ella para recuperar dichas representaciones para procesar nueva información en función de la ya existente. Consecuentemente, se trata de un almacenamiento dinámico, cambia con el tiempo tanto en el número como en la organización de las representaciones.

Ante la percepción de un fenómeno externo, haciendo foco ahora en la interconexión de los sistemas de memoria, se selecciona la información que se considera relevante de acuerdo con las representaciones existentes en la memoria de largo plazo. Esta información que llama la atención y es capaz de superar el filtro perceptivo, puede acceder para ser procesada en la memoria de trabajo. En ella se la interpreta, se le da sentido y organiza, a la luz de los conocimientos previos preparándola para ser almacenada en la memoria de largo plazo. De acuerdo con la organización de la representación construida en la memoria de corto plazo, el almacenamiento implicará que el conocimiento quede aislado de los conocimientos anteriores, se integre o se asocie significativamente generando representaciones más extensas o con pequeñas diferencias con respecto a las originales, o que exista una verdadera reestructuración de los conocimientos previos.

Por tanto, según el modelo del procesamiento de la información, el aprendizaje depende de las representaciones o modelos mentales previos que el alumno posea sobre determinado tema. En el caso de los estudiantes universitarios, los modelos

mentales almacenados en la memoria de largo plazo pueden haberse construido tanto a partir de sus experiencias cotidianas como principalmente de su historia como estudiantes (Barke, Hazari y Yitbarek, 2009). Aunque estas ideas pudieran ser erróneas en ningún caso deben ser desatendidas por la enseñanza porque es a partir de ellas que el alumno construye nuevos conocimientos.

Mediante diferentes estrategias (que tengan en cuenta o no los conocimientos previos) el docente guía al alumno para que cree un modelo mental idiosincrásico sobre el tema que enseña. En esta tarea, es el CDC en uso el que ejerce su influencia sobre lo que el alumno aprende. De esta influencia y de los primeros pasos que llevan a la consecución del modelo mental por parte de los estudiantes, se pueden encontrar pistas en los apuntes y notas de clase (Barberà, Castelló y Monereo, 2004). La toma de apuntes es el primer paso hacia el aprendizaje de un tema porque ayuda a los estudiantes a recordar y utilizar la nueva información a partir de la integración y reestructuración de sus conocimientos previos.

Es así que los alumnos construyen su conocimiento durante la clase, recurriendo a otras fuentes de información, releendo sus apuntes o discutiendo con sus compañeros, generando así sus propias representaciones o modelos mentales. Estos modelos constituirán estructuras organizadas e incompletas de conocimientos, y podrán ser sometidos a revisión y evolucionar. Además, son empleados para resolver problemas, ejercicios y tareas dando cuenta del nivel de aprendizaje (Rapp, 2005).

A continuación se ampliará sobre las diferentes aproximaciones teóricas que han abordado la problemática del aprendizaje de la Química Orgánica en el nivel superior. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos sobre la forma en que el saber enseñado de la estructura del benceno y la sustitución electrofílica aromática se transforma en saber aprendido.

2. El aprendizaje de la Química Orgánica en el nivel superior.

Los estudios sobre el aprendizaje de la Química Orgánica en el nivel superior no son muy abundantes (Bodner y Weaver, 2008). Como se señalaba en la introducción, actualmente las investigaciones sobre el aprendizaje siguen dos líneas alternativas y

complementarias y que incluso se interrelacionan. La primera de ellas estudia la forma en que los alumnos conceptualizan y reconstruyen los sistemas de fórmulas considerándolos como sistemas externos de representación, en tanto la segunda indaga cómo se construyen conocimiento sobre algún concepto particular de Química Orgánica.

Con respecto a la primera, al tratar a las fórmulas como sistemas de representación, para que el alumno pueda apropiarse de ellas, para aprenderlas, necesita reconstruirlas, interpretarlas, alcanzando diferentes niveles de profundidad de acuerdo con la manera en que logre procesar la información. En general, para cualquier sistema externo de representación pueden distinguirse tres niveles de procesamiento (Postigo y Pozo, 2004):

- 1) De la información explícita: Implica una lectura de los elementos claramente evidentes en el material gráfico. La decodificación de estos aspectos no requiere de sistemas simbólicos gráficos específicos. Considerando a las fórmulas químicas como un tipo particular de sistema gráfico de representación externa, en este nivel de procesamiento podría apreciarse la composición de una determinada sustancia a partir de su fórmula molecular conociendo la cantidad y tipo de elementos presentes en ella.
- 2) De la información implícita: Comprende la interpretación del gráfico integrando elementos aislados, traduciendo o decodificando información que no está explícita teniendo en cuenta los sistemas simbólicos. Posee una demanda cognitiva mayor con un elevado nivel de inferencia. Por ejemplo, un estudiante podría reconocer en una fórmula que emplea cuñas la quiralidad de una molécula o en una representación de Fisher la diferente disposición espacial de los sustituyentes.
- 3) De la información conceptual: Se basa en el establecimiento de relaciones que requieren ir más allá de la información explícita e implícita recurriendo a los conocimientos previos que exceden el contenido del gráfico. Por ejemplo un procesamiento de este tipo le permitiría a un alumno pensar a partir de una fórmula de un alqueno en el carácter nucleofílico del compuesto y la consiguiente reacción con electrófilos.

Cuando se logra interpretar el sistema de representación se produce simultáneamente un cambio en la cognición del alumno que reconstruye y resignifica. Consecuentemente, el dominio de la representación externa genera nuevos sistemas de representación interna o modelos mentales, de naturaleza dinámica que maduran a medida que el alumno los utiliza (Martí y Pozo, 2000). Al interiorizarlo, en este caso el sistema “fórmulas”, también se está incorporando una forma de relacionarse con el conocimiento que condiciona la construcción mental de los modelos representacionales de compuestos y reacciones. Una vez que el alumno dispone de este tipo de sistemas de representación, puede emplearlos como amplificadores cognitivos al liberar recursos mentales y transformarse en instrumentos de pensamiento (Pozo, 2008).

La mayoría de las investigaciones que siguieron esta línea se relacionaron con los conceptos de estereoquímica. Sin embargo, en los últimos años se empezaron a estudiar otros tipos fórmulas. Por ejemplo, Betancourt-Pérez y Olivera (2010) documentaron los errores más comunes de los alumnos universitarios al emplear fórmulas para representar la resonancia. Utilizando tareas de selección múltiple (*multiple choice*) detectaron que la mayor dificultad estuvo en la identificación de los sistemas de electrones π deslocalizados, seguida por el reconocimiento de las distintas estructuras canónicas. Además, observaron que aquellos capaces de “*seguir el movimiento electrónico entre átomos adyacentes en estructuras resonantes*” (p. 550), también lo eran al seleccionar estructuras canónicas correctas y comparar su estabilidad. Al mismo tiempo, los alumnos que pudieron reconocer las estructuras de Lewis apropiadas también resultaron consistentemente mejores en la identificación de los sistemas de electrones π deslocalizados. Subyace a este trabajo un problema que va más allá de las estructuras resonantes *per se* y que tiene que ver principalmente con el reconocimiento de las estructuras de Lewis alternativas. En este sentido, Cooper, Grove, Underwood y Klymkowsky (2010) encontraron que estudiantes universitarios de Química Orgánica presentaron dificultades al escribir estructuras de Lewis y que su procesamiento era principalmente a nivel implícito, ya que solamente un 31% reconocía el potencial de este tipo de representación externa para predecir por

ejemplo, la geometría de la molécula, su reactividad o describir las fuerzas intermoleculares.

En otra investigación, mediante un estudio de casos en el cual participaron alumnos estadounidenses que habían aprobado la asignatura, describieron a la resonancia como un equilibrio rápido o indicando que los electrones “resuenan” o “viajan alrededor del anillo” (Duffy, 2006, p. 96) y utilizaron dos formas alternativas para representar un híbrido de resonancia:

- Memorizando el número de estructuras resonantes del híbrido y en función de esto, *moviendo los símbolos para producir cantidad*, aunque las estructuras resultantes no tuvieran sentido.
- Escribiendo tantas estructuras como fuera posible de manera que no se repitan, es decir, *moviendo los símbolos para producir calidad*.

También dentro de esta línea se encuadraron algunas investigaciones sobre el uso de flechas curvas en los mecanismos de reacción, donde se observó que los alumnos no las utilizan como instrumentos de pensamiento. De hecho, se ha evidenciado que los estudiantes plantean primero el mecanismo de reacción, por ejemplo de una adición electrofílica, y recién después lo completan con las flechas curvas (Grove, Cooper y Rush, 2012). Además se advirtió que las emplean no sólo para representar movimientos electrónicos, sino también para simbolizar movimientos de átomos o partes de moléculas que deben combinarse en el producto (Anderson y Bodner, 2008), o simplemente para responder bien a un ejercicio de examen, sin que para ellos tuvieran significado alguno (Ferguson y Bodner, 2008). Por lo tanto, las flechas curvas no sólo no constituyen un amplificador cognitivo, sino que para muchos alumnos se transforman en una verdadera sobrecarga por no poder procesar la información implícita que conllevan.

En cuanto a la segunda de las líneas de investigación y específicamente sobre el aprendizaje de los mecanismos de reacción, se han identificado cuatro barreras que impiden a los estudiantes comprender este tema (Ferguson y Bodner, 2008):

- *La impericia para recordar*: Los estudiantes confían en su memoria en lugar de basarse en el entendimiento conceptual para predecir el mecanismo de una reacción; y por no recordar, tienden a plantear mecanismos más complejos que los convencionales sobrecargando su memoria de trabajo.
- *La impericia para aplicar o entender*: En ciertos casos pueden recordar la información pero no pueden aplicarla adecuadamente. Por ejemplo, no distinguen entre reacciones que utilizan reactivos con nombres “parecidos” (por ejemplo: hidroborcación y reducción por borohidruro de litio y sodio). Es decir, no existe un entendimiento cabal del significado de los conceptos aplicados para resolver problemas y/o ejercicios.
- *La pobre comprensión del contenido*: Se diferencia de la categoría anterior porque implica la aplicación de conceptos de Química General como ácido-base, oxidación-reducción, cinética química, equilibrio químico, cálculo de cargas formales de los átomos, entre otros.
- *Barreras no específicas del contenido*: Se incluyen las relacionadas con la habilidad de razonamiento espacial que se da por ejemplo en las reacciones intramoleculares con la subsiguiente formación de ciclos, las relaciones tridimensionales a partir de las representaciones planares, o las propiedades dinámicas a partir de representaciones estáticas.

Grove y otros (2012) sostienen que a los alumnos les cuesta dejar de lado la importancia dada al producto y al balanceo de ecuaciones propios de la Química General e Inorgánica, para pasar a una imagen mecanística y procesual representativa de la Química Orgánica y emplean un heurístico en el cual “*mapean*” los átomos presentes en los reactivos y productos para luego plantear el mecanismo (incluso estudiantes de postgrado, Bhattacharyya y Bodner, 2005). Esta forma particular de aproximarse a las reacciones fue la causa argüida para justificar que los estudiantes cometieran una mayor cantidad de errores en el mecanismo planteado para una adición electrofílica (hidratación sobre un alqueno asimétrico) hacia mediados de un curso anual de Química Orgánica en comparación con las evaluaciones del principio y del final. Los mecanismos propuestos en la evaluación de mitad de curso fueron más

complejos debido a la confusión producida en el intento de aplicar los nuevos conocimientos, lo cual se revirtió cuando fue superada la *impericia de aplicar o entender* al finalizar el año. Estos resultados, si bien parecieran sorprendentes, son coincidentes con los obtenidos en estudios sobre expertos y novatos. En estos últimos se observó que convertirse en experto implica una verdadera redescipción de las representaciones que en muchos casos comienza con la imitación y pocos errores, pero que al comenzar a ser conscientes y operar metacognitivamente se incurre en más errores los cuales se revierten al finalizar la transformación (Pozo, 1997).

En el caso particular de la sustitución electrofílica aromática, mediante un estudio de casos, Duffy (2006) pudo documentar cuatro formas en las que los estudiantes representan el mecanismo de la bromación del benceno:

- 1) Escribiendo el intermediario como un híbrido de resonancia y mostrando la regeneración del catalizador.
- 2) Escribiendo el intermediario como un híbrido de resonancia sin regenerar el catalizador.
- 3) Sin representar las estructuras canónicas y regenerando el catalizador.
- 4) Sin representar las estructuras canónicas y sin regenerar el catalizador.

En la misma investigación al analizar las respuestas que dieron los participantes al pedirles que diseñaran una ruta de síntesis para la *p*-cloroanilina a partir del benceno, entre aquellos que respondieron algunos indicaron que memorizaban los efectos de los sustituyentes. Además, al ser entrevistados con respecto a sus saberes sobre las características de los compuestos aromáticos, así como también cuando tuvieron que decir si un compuesto específico es aromático o no, la mayoría de las respuestas consideraron a la regla de Hückel como requisito fundamental.

Siguiendo estas líneas de investigación, este capítulo profundiza sobre las formas de construcción de conocimiento y las dificultades de aprendizaje de los estudiantes sobre la estructura del benceno y su reactividad atendiendo a sus conocimientos previos y a la influencia de sus docentes.

3. Conocimientos previos sobre la aromaticidad, el benceno y su reactividad.

Históricamente el curso de Química Orgánica I era la primera asignatura donde los estudiantes se enfrentaban al estudio de los compuestos aromáticos. Si bien algunas escuelas secundarias incluían Química Orgánica no solían abarcar estos temas; y luego, las reformas educativas en la provincia de Buenos Aires y la implementación del polimodal, prácticamente eliminaron los contenidos de Química Orgánica. Esta situación fue atendida por la Universidad de Buenos Aires, con la incorporación de algunos temas de Química Orgánica Básica en el diseño curricular de Química del Ciclo Básico Común (CBC). No obstante, ese primer curso de Química y el curso de Química Orgánica I se ubican con por lo menos un cuatrimestre por medio y con cambios importantes en la vida de los estudiantes, principalmente referido a la sede de sus estudios y la incorporación a la cultura académica propia de la FFyB. Consecuentemente se hace extremadamente necesario indagar los conocimientos que poseen los alumnos al matricularse en la asignatura, de modo de poder revisar la selección y el peso relativo que se otorga a cada contenido, focalizando la atención en aquellos que resultan nuevos. Esto redundará en una optimización del tiempo disponible y por lo tanto, de un mayor aprovechamiento de las clases presenciales.

Para indagar los conocimientos previos sobre la aromaticidad y las características estructurales del benceno y su reactividad se realizaron tres estudios de lápiz y papel cortos para no interferir con el normal desarrollo de la clase:

- Estudio I: Se documentaron los conocimientos que poseían los alumnos sobre aromaticidad. Los datos fueron obtenidos del análisis de una tarea diseñada en el contexto de otra investigación (Lorenzo y otros, 2009).
- Estudio II: Se indagó sobre la representación que los estudiantes consideran como la mejor para el benceno y la asociación de su elección de la fórmula con la información subyacente a cada una de ellas.
- Estudio III: Se profundizó la documentación de los conocimientos previos sobre el benceno y su reactividad, y se investigó el uso que hacen de las fórmulas del compuesto, analizando su utilización como amplificador cognitivo.

Los tres estudios se aplicaron sobre la población finita de los estudiantes que cursaban por primera vez Química Orgánica I. Se seleccionaron para los distintos estudios subconjuntos de estudiantes que constituyeron las muestras representativas, es decir, se utilizó una técnica de muestreo aleatorio por conglomerados. Se trabajó, entonces, con grupos de clases, considerándolos como representativos del total de inscriptos por primera vez en la asignatura (Pardo y San Martín, 1999). Este supuesto se fundamenta en trabajos anteriores que informaba de la homogeneidad de los grupos (Lorenzo, 2001). En todos los casos, la administración de las tareas se realizó antes de comenzar la clase en la que se desarrollaba el tema Compuestos Aromáticos (clase 7 de 14).

Aproximadamente la mitad (45,2%) de los alumnos informó no asistir las clases teóricas ni estudiar con anterioridad el tema de la clase. Solamente un 7,5% realizó ambas actividades. El 53,9% asumió el desconocimiento del tema y el resto mayormente consideró que sabía solamente algunos aspectos. Entre los pocos que estudiaron el tema, principalmente lo hicieron releendo el teórico (55,0%) o leyendo del libro (45,0%). La gran mayoría (78,0%) asistió a la clase sin resolver la ejercitación.

Las tareas escritas fueron respondidas voluntariamente por un total de doscientos noventa alumnos, de los cuales doscientos dieciocho eran mujeres (75,2%) y setenta y dos varones (24,8%). La alta proporción de mujeres no permitió evaluar el efecto del género.

a. Estudio I: Las ideas previas sobre aromaticidad.

i. Metodología.

Tarea: Consistió en una consigna de respuesta abierta que indagaba sobre los conocimientos conceptuales de los alumnos sobre los compuestos aromáticos. En ella se pedía que enunciaran los requisitos que debe cumplir un compuesto orgánico para ser considerado aromático.

Participantes: La muestra estuvo compuesta por 40 alumnos voluntarios (26 mujeres y 14 varones) que cursaban por primera vez Química Orgánica IA plan 1987 durante el año 2005.

Análisis de datos: Se analizaron las respuestas teniendo en cuenta la cantidad y calidad de los requisitos enunciados por los alumnos. Se consideraron para dicho análisis los requisitos de aromaticidad consignados en el material impreso editado por la Cátedra, en el que se indica que “*un compuesto cíclico, plano, con dobles enlaces totalmente conjugados, es aromático si tiene un número de $4n + 2$ electrones π* ” (Schapira y Perillo, 2007, p. 4). Se utilizó el test Chi cuadrado de Pearson para variables nominales (prueba de uniformidad y de independencia entre variables). Para el cálculo de parámetros estadísticos se utilizó el programa Infostat.

ii. Resultados y discusión.

Solamente un 15,0% de los estudiantes no respondió a la consigna y el 85,0% restante enunció generalmente tres o cuatro requisitos (Figura VI-2).

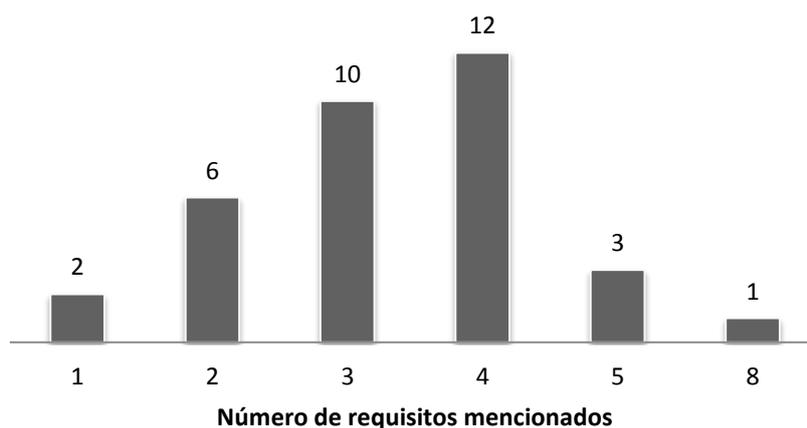


Figura VI-2. Histograma de frecuencias del número de requisitos mencionados para considerar a un compuesto como aromático.

Muchos de los requisitos que los alumnos mencionaron correspondían a características de los compuestos aromáticos y no a las condiciones necesarias para que un compuesto fuera considerado de esta manera. En el cuadro VI-1, se detallan tanto requisitos como características junto con la frecuencia absoluta de alusión de ambos.

Cuadro VI-1. Requisitos o características mencionados por los alumnos.

Requisito o Características	Frecuencia absoluta
Cumplimiento de la regla de Hückel*	27
Compuesto cíclico*	25
Compuesto plano*	19
Enlaces conjugados*	9
Compuesto altamente insaturado	5
Resonancia	4
Capa cerrada de electrones π	4
Bajo ΔH	4
Longitud de enlace iguales e intermedias	3
Benceno o derivado del benceno	2
Menor energía que el de cadena abierta	2
Otros	11

*Requisitos mencionados en la guía editada por la cátedra.

Como puede observarse, la mayoría de las respuestas incluyeron el cumplimiento de la regla de Hückel y la naturaleza cíclica y plana del compuesto. En el caso de la mención como requisito de la regla de Hückel existe una asociación con el conocimiento previo del tema ($\chi^2_{(3)}: 8,40; p < 0,05$) ya que lo hicieron todos los alumnos que asistieron al teórico y la mayoría (82,4%) de los que manifestaron haber estudiado antes de la clase.

En menor medida los estudiantes refirieron requisitos relacionados con la insaturación del compuesto, su energía, las características de los orbitales moleculares π o de los orbitales atómicos p . Sólo en una ocasión se mencionó la deslocalización electrónica y con la misma frecuencia se aludió a las propiedades especiales de los compuestos aromáticos.

Mayormente las características apuntadas fueron correctas aunque estrictamente no pudieran ser consideradas como requisitos, pero hubo otras incorrectas que mostrarían la intención del alumno por apropiarse o al menos emplear el vocabulario específico del tema. Es de destacar que quienes utilizaron los términos de manera parcial o incompleta, o sustituyendo por palabras semejantes, habían asistido al teórico y/o habían estudiado previamente. Por ejemplo dijeron *desapareado* por *deslocalizado* o *compuesto con dobles enlaces conjugados* por *compuesto conjugado* o *dieno conjugado* (Figura VI-3).

<p>Alumna 3</p> <p>Los enlaces son intermedios a comparación C-H común, tienen efecto resonancia...</p>
<p>Alumna 20</p> <p>Para ser un compuesto aromático debe tener un $6e^-$ en los orbitales π desapareados. Por ejemplo el benceno tiene $6e^-$ en π, este desapareado de electrones se estabiliza por resonancia. Para ser un compuesto aromático debe cumplir con la regla de Hückel ($4n+2$) en sus orbitales π, los electrones deben de estar todos los electrones apareados.</p>
<p>Alumno 23</p> <p>Debe cumplir la regla de Hückel ($4n+2$) e^-. Tiene que ser cíclico, tiene que ser un diámetro conjugado, para que pueda sentir un solapamiento hacia los dos extremos de las orbitales p. Esto aumenta la estabilidad de la molécula, ya que el orbital hacia la atracción por los núcleos.</p>
<p>Alumno 30</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cumplir con la regla de $4n+2$ (n de e^-) siendo n un número entero - El anillo debe ser plano - Los C del anillo deben tener un orbital p vacío para poder solaparse con el de arriba para formar los orbitales e^-.
<p>Alumna 31</p> <p>Para que un compuesto sea considerado aromático debe ser un ciclo en estado de resonancia, tiene que ser plano, (la fórmula molecular C_nH_n) para ser aromático los enlaces resonantes son π</p>
<p>Alumna 34</p> <ul style="list-style-type: none"> • Debe cumplir la regla de Hückel ($4n+2$) • " tener una disim. de energía con respecto a su cadena aislada (x la regla de Hückel) • Debe tener un anillo continuo de e^- π • " ser un compuesto conjugado.

Figura VI-3. Respuestas de los alumnos, se encuadran en ellas frases o palabras que pudieron haber sido confundidas con otras similares y correctas.

Así, este estudio mostró aprendizajes incompletos que podrían ser recuperados por los docentes durante la clase para favorecer la reconstrucción y la resignificación de las representaciones internas de sus alumnos, generando así mayores y mejores

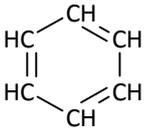
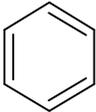
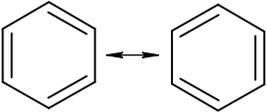
vinculaciones entre los conceptos facilitando su recuperación posterior, propiciando la generación de aprendizajes más duraderos.

b. Estudio II: Los conocimientos previos sobre la fórmula del benceno.

i. Metodología.

Tareas: Se diseñó una actividad de lápiz y papel que incluía dos tareas (Cuadro VI-2):

Cuadro VI-2. Actividad presentada a los estudiantes.

<p>Tarea 1</p> <p>Las siguientes fórmulas se han utilizado para representar al benceno. Elija y marque la que considera mejor, luego justifique su respuesta seleccionando las posibles razones entre las afirmaciones que se presentan al final.</p>			
 <p>A</p>	 <p>B</p>	 <p>C</p>	 <p>D</p>
<p>Tarea 2</p> <p>Elijo la estructura.....porque: (Marque el/los número/s de la/s posibles/s justificación/es)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- Representa los orbitales moleculares del benceno. 2- Evidencia la reactividad en la sustitución electrofílica aromática. 3- Permite plantear el mecanismo de reacción de la sustitución electrofílica aromática. 4- Permite reconocer la planaridad de la molécula. 5- Se evidencia la resonancia. 6- Se puede observar la orientación en la que se une un electrófilo cuando reacciona con el benceno. 7- Refleja la conectividad de los carbonos. 8- Representa la deslocalización de electrones que existe en el benceno. 9- Se evidencian las diferencias de longitud de dobles y simples enlaces. 10- Se pueden observar los ángulos que forman los carbonos en el compuesto. 			

- Tarea 1: Consistía en la elección de “la mejor fórmula” para representar al benceno de entre cuatro posibles alternativas habitualmente utilizadas tanto en los libros de texto como en las clases. Puede observarse en el cuadro, que a medida que se avanza en las fórmulas de A a D, existe un incremento en el grado de abstracción y

formalización de cada representación, lo que implica un procesamiento cognitivo cada vez mayor debido al aumento de la información implícita. Las fórmulas fueron presentadas en diferente orden para compensar las posibles diferencias.

- Tarea 2: Se solicitaba la justificación de la elección realizada en la tarea 1, a partir del análisis y selección de una o más de entre diez afirmaciones dispuestas en orden alfabético. Para su redacción se tuvo en cuenta que cada una de las fórmulas se viera reflejada en al menos una afirmación, incluyendo además algunas que implicaran ir más allá de la información implícita (J1 y J2) y distractores (J6 y J9).

Participantes: La muestra estuvo compuesta por 159 alumnos voluntarios (130 mujeres y 29 varones) que cursaban por primera vez Química Orgánica IA plan 1987 durante el año 2007, pertenecientes a tres grupos de clase.

Diseño y Análisis de datos: Primero se analizaron independientemente ambas tareas (1 y 2) y luego conjuntamente para estudiar la asociación entre la fórmula y las justificaciones seleccionadas en un diseño intrasujeto. Para el cálculo de parámetros estadísticos se utilizó el programa Infostat:

- En ambas tareas, para analizar las variables cualitativas se utilizó el test Chi cuadrado de Pearson (prueba de uniformidad y de independencia entre variables) y en el caso de las variables cuantitativas se emplearon el test Wilcoxon (valor W) o de Kruskal-Wallis (valor H) para diferencia de medianas¹¹ entre dos o más grupos, respectivamente.
- Para analizar la asociación entre justificaciones elegidas en la Tarea 2 entre sí y con otras características (asistencia a clases teóricas y estudio previo) y para las afirmaciones (Tarea 2) que fueron seleccionadas como justificación para cada una de las fórmulas (Tarea 1) se utilizó el método multivariable de análisis de correspondencia. Dicho análisis se emplea para variables cualitativas y consiste en una técnica exploratoria que permite representar gráficamente las tablas de frecuencias absolutas y asociarlas en un menor número de dimensiones de

¹¹Mediana: Representa el valor central de un conjunto de datos ordenados. Es decir, que el 50% de los datos tendrán un valor menor o igual a la mediana y el otro 50% tendrá un valor mayor que la mediana. Como su cálculo no se ve afectado por valores extremos es utilizada para las comparaciones cuando la variable no se distribuye en forma normal.

acuerdo con los valores de Chi cuadrado de Pearson. De esta manera permite visualizar las relaciones de asociación de acuerdo con la proximidad de las variables graficadas. Los niveles altos de asociación se representan más cerca en el gráfico que los que tienen niveles más bajos de asociación (Hair Jr., Black, Babin y Anderson, 2010).

ii. Resultados y discusión.

1. Tarea 1: Elección de la fórmula.

El 91.2% de las respuestas se volcaron hacia las opciones con mayor contenido implícito C y D, siendo la elegida preferentemente la fórmula D (57,2%, Figura VI-4) independientemente de haber asistido a la clase teórica y/o haber estudiado el tema ($\chi^2_{(9)}$: 5,05, $p > 0,05$).

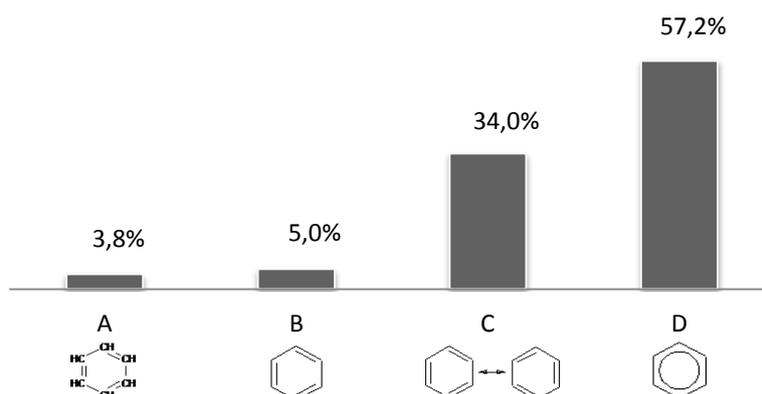


Figura VI-4. Porcentaje de elección en función de la fórmula.

Esto supone cierto nivel de conocimientos previos específicos sobre el tema, probablemente vinculados al curso de Química del CBC, en el cual se introducen los hidrocarburos aromáticos y la forma de representarlos. De hecho, en el libro de texto que recomiendan (Di Risio, Roverano, Vazques, 2006) se utiliza principalmente la fórmula D, consecuentemente, esta podría ser la causa por la cual los alumnos se inclinaron a reconocer a esta fórmula como la mejor para representar al benceno.

2. Tarea 2: Selección de las justificaciones.

En general los estudiantes marcaron varias de las afirmaciones (\bar{x} : 2,53) como justificaciones a la elección de la fórmula (Tarea 1), y el 50% eligió entre 1 y 2

justificaciones (mediana: 2). La distribución de selección de justificaciones no siguió, tal como puede observarse en la Figura VI-5, una distribución normal.

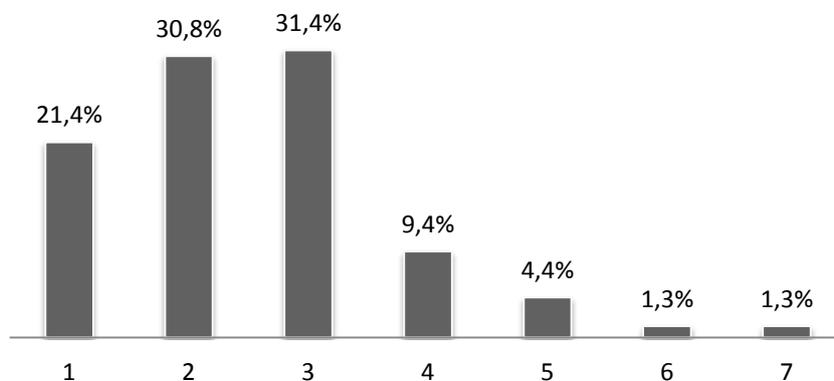


Figura VI-5. Porcentaje de respuestas en función del número de justificaciones seleccionadas.

Además, todos los enunciados fueron reconocidos como justificación (Figura. VI-6).



Figura VI-6. Gráfico de las frecuencias relativas de elección de cada una de las afirmaciones por respuesta.

Como puede observarse en la figura anterior, los alumnos reconocieron como justificación mayormente las afirmaciones relacionadas con las *características electrónicas de los compuestos aromáticos* (J5 y J8), luego las que refieren a *aspectos estructurales de la molécula* (J4, J7 y J10), seguidas por las que implican el *uso de la fórmula en la representación de una reacción* (J3), en menor medida se seleccionaron los *enunciados erróneos* (J6, J9) y por último se señalaron las afirmaciones que implicaban *ir más allá de la información implícita* que conlleva la representación (J2, J1).

En general, existió una coincidencia entre el número de justificaciones seleccionadas y la frecuencia de elección de cada una de ellas (Cuadro VI-3). Es así que, por ejemplo, en los casos en que se seleccionó 1 sola opción, principalmente optaron por J5 (evidencia de la resonancia) y en el caso de las que implicaron sólo 2, fundamentalmente escogieron las relacionadas con las características electrónicas (J5, y J8, representación de la deslocalización electrónica).

Cuadro VI-3. Tipo/s de justificación/es elegida/s según el número total de justificaciones seleccionadas (los cuadros sombreados corresponden a las elegidas con mayor porcentaje).

Tipo de Justificación	Número de justificaciones seleccionadas						
	1	2	3	4	5	6	7
J1*		1,0%	2,0%	3,3%	8,6%	8,3%	----
J2*		3,1%	2,7%	3,3%	5,7%	----	14,3%
J3*	5,9%	6,1%	4,0%	3,3%	14,3%	8,3%	14,3%
J4*	2,9%	8,2%	18,8%	15,0%	14,3%	16,7%	14,3%
J5	67,6%	35,7%	27,5%	20,0%	14,3%	16,7%	14,3%
J6*	----	1,0%	3,4%	10,0%	5,7%	8,3%	----
J7*	5,9%	5,1%	9,4%	15,0%	14,3%	16,7%	14,3%
J8*	14,7%	31,6%	19,5%	13,3%	5,7%	8,3%	14,3%
J9*	----	2,0%	5,4%	6,7%	----	----	----
J10*	2,9%	6,1%	7,4%	10,0%	17,1%	16,7%	14,3%
Total	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

*Asociación significativa entre justificación seleccionada y tipo de fórmula.

En todos los casos: $\chi^2_{(6)} \geq 14,89$ y $p < 0,05$.

Como puede observarse en el cuadro anterior, J5 fue la afirmación más frecuentemente seleccionada en casi todos los casos independientemente del número de justificaciones escogidas. No obstante, no sucedió lo mismo con J8, su frecuencia

relativa disminuyó a mayor número de enunciados seleccionados. En cuanto a las afirmaciones erróneas (J6: Se puede observar la orientación en la que se une un electrófilo cuando reacciona con el benceno y J9: Se evidencian las diferencias de longitud de dobles y simples enlaces), si bien no fueron muy frecuentemente elegidas, fueron seleccionadas principalmente por los alumnos que optaron por 3 y 4 justificaciones (J6: 73,3% y J9: 85,7% del total de elecciones para cada una de las afirmaciones). Además, mientras que J6 no fue escogida por los que marcaron 7 afirmaciones como justificación, J9 no lo fue, por los que optaron por entre 5 y 7 afirmaciones.

Esto estaría evidenciando que los alumnos que marcaron entre 1 y 2 afirmaciones (52,2% de las respuestas, Figura VI-5) solamente infieren a partir de las fórmulas (independientemente de la fórmula elegida) que las mismas representan la resonancia y la deslocalización electrónica. Al aumentar el número de justificaciones, entre 3 y 4 (40,8% de las respuestas, Figura VI-5), se detectó una mayor confusión conceptual (8,7% de las respuestas que marcaron 3 afirmaciones y 16,7% de las respuestas que seleccionaron 4 justificaciones, Cuadro VI-3). Al igual que lo sucedido en el Estudio I, estos alumnos reconocieron erróneamente enunciados que si bien pueden ser posibles en algún caso, no son aplicables para las fórmulas presentadas en la Tarea 1. Asimismo, los que optaron por el número mayor de afirmaciones (5 a 7, 7% de las respuestas, Figura VI-5) fueron capaces de detectar los enunciados erróneos, demostrando un mayor conocimiento del tema.

Existieron diferencias en el número de justificaciones marcadas por los alumnos que refirieron haber estudiado el tema (mediana: 3) con respecto a los que dijeron que no (mediana: 2) que resultaron estadísticamente significativas aplicando el test Wilcoxon ($W: 3509,50, p < 0,05$). En la Figura VI-7 se representa gráficamente el análisis de correspondencia de las respuestas con la asistencia a la clase teórica y el estudio previo. El gráfico muestra que el estudio previo incide en la selección de las respuestas diferenciando a aquellos que dicen haber estudiado (señalan las afirmaciones relacionadas con los aspectos estructurales) de los que no (indican la afirmación errónea J9). Si bien no existieron diferencias significativas en la cantidad de

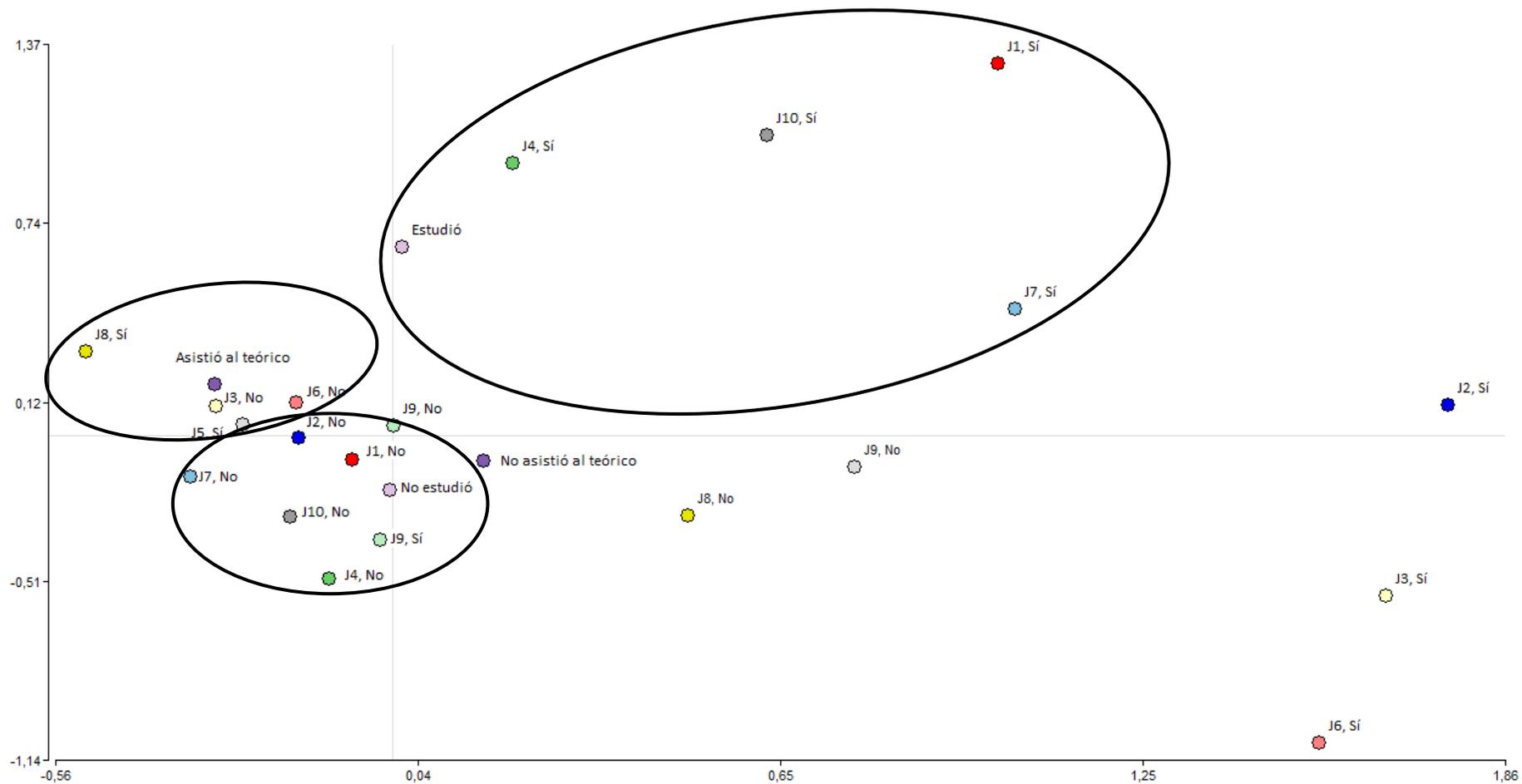


Figura VI-7. Análisis de correspondencia de las justificaciones seleccionadas por los alumnos y la asistencia a la clase teórica y el estudio previo a la clase de seminarios (Las etiquetas indican si las justificaciones fueron seleccionadas -Sí- o si no lo fueron-No. Se señalaron las asociaciones descritas en el texto).

afirmaciones seleccionadas entre los alumnos que asistieron al teórico y los que no (mediana: 2, W: 4366,00, $p > 0,05$), las afirmaciones J5 (se evidencia la resonancia) y J8 (representa la deslocalización de electrones que existe en el benceno) se asociaron con la asistencia.

Para documentar las posibles vinculaciones conceptuales entre las opciones de respuesta, se analizaron las asociaciones entre las justificaciones escogidas aplicando el análisis de correspondencia a partir del cual pudieron establecerse cuatro grupos (Figura VI-8):

- 1) Concepción electrónica de la fórmula: Es el grupo más representativo ya que la mayoría de los estudiantes seleccionó J8 (49,1%) como justificación, es decir, por indicar que la fórmula representa la deslocalización electrónica existente en la molécula. Su elección estuvo no estuvo asociada con las afirmaciones relacionadas con la reactividad (J2, J3 y J6). Por lo tanto, los alumnos que fueron capaces de pensar la deslocalización electrónica a partir de la fórmula no la estarían relacionando con su reactividad.
- 2) Concepción dinámica de la fórmula: Consistentemente, cuando optaron por J5 (evidencia de la resonancia) no se eligieron justificaciones relacionadas a los aspectos estructurales (J4, J7 y J10), pero sí se asoció con la preferencia de J9 (se evidencian las diferencias de longitud de dobles y simples enlaces) que aunque errónea podría estar señalando que estos alumnos poseen un modelo mental en el cual la resonancia se establece como un equilibrio. Este grupo es el segundo en orden de representatividad aunque solamente en el 8,8% de las respuestas fue elegida la J9.
- 3) Concepción instrumental de la fórmula: Las justificaciones que se relacionaban con la reactividad del compuesto fueron seleccionadas juntas, ya sea que las afirmaciones fueran correctas (J2, evidencia de la reactividad y J3, posibilidad de plantear el mecanismo de reacción) o erróneas (J6 la posibilidad de observar la orientación en la que se unirá un electrófilo al benceno). Sin embargo hay que tener en cuenta que J2 fue elegida solamente en el 8,2% de las respuestas.

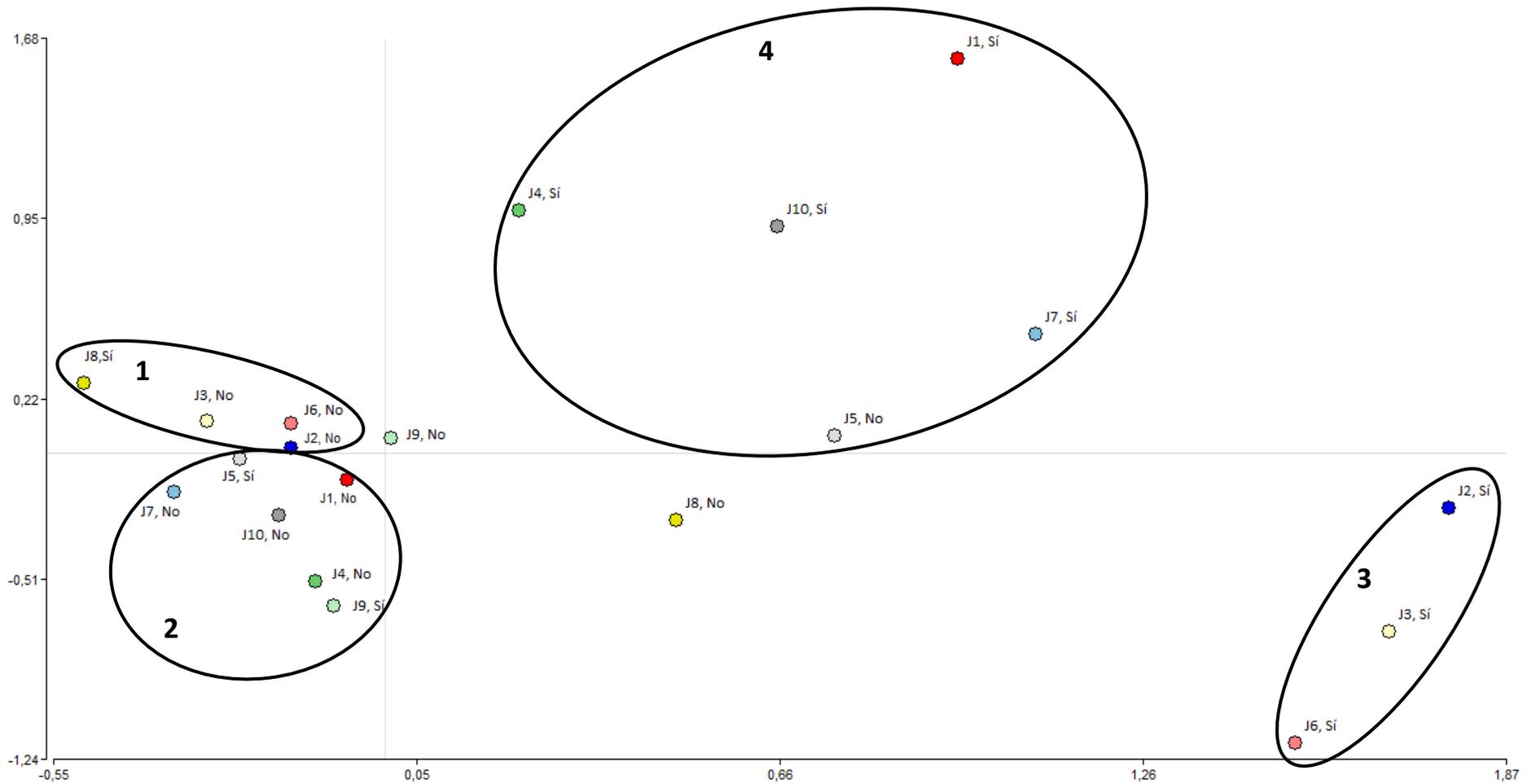


Figura VI-8. Análisis de correspondencia de las justificaciones seleccionadas por los alumnos (Las etiquetas indican si las justificaciones fueron seleccionadas -Sí- o si no lo fueron -No. Se marcan las asociaciones y los números corresponden a los grupos que se mencionan en el texto).

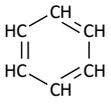
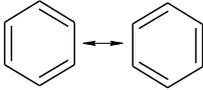
- 4) Concepción estructural estática de la fórmula: La selección de J1 (en 6,3% de las respuestas), que hace referencia a la representación de los orbitales moleculares, estuvo relacionada con la elección de otras afirmaciones ligadas con aspectos estructurales (J4, planaridad de la molécula, J7, conectividad entre los carbonos y J10, ángulos de enlace). Asimismo, estos alumnos no justificaron elección de la fórmula a partir de que simbolización la resonancia (J5). Es decir, estos estudiantes realizaron un procesamiento de las fórmulas a nivel conceptual, relacionándola principalmente con aspectos estructurales.

Este análisis puso de manifiesto la forma en que los alumnos asociaron los diferentes conceptos con anterioridad a la clase y por ende a las explicaciones del docente. De esta manera, los resultados presentados brindan puntos a ser considerados en la enseñanza, ya sea para redescubrir la resonancia o como alternativas desde donde ampliar las redes significativas de aprendizaje.

3. Tareas 1 y 2.

Se presentaron asociaciones entre la fórmula elegida y la elección de la justificación (Cuadro VI 4), si bien no existió diferencia en la cantidad de afirmaciones reconocidas como justificación para cada una ($H: 1,53, p > 0,05$). La fórmula A fue elegida principalmente por reflejar la conectividad de los carbonos (J7), en el caso de la fórmula B, por permitir plantear el mecanismo de la SEA (J3), y en el caso de las fórmulas C y D, por evidenciar la resonancia (J5). Además, es de destacar que en ningún caso J5 fue marcada para justificar la elección de las fórmulas A y B (lo mismo sucedió con J8). También, es importante el hecho de que J5 fuera utilizada principalmente para fundamentar la opción por la fórmula C y en menor medida por D, mientras que ocurrió lo contrario con J8 (representa la deslocalización de electrones que existe en el benceno). Es decir que los alumnos en general pudieron procesar la información implícita que conllevan las fórmulas al poder reconocer las afirmaciones en las que se decodificaba su carácter simbólico.

Cuadro VI-4. Justificación/es seleccionada/s según la fórmula elegida (los cuadros sombreados corresponden a las justificaciones con mayor porcentaje).

Tipo de justificación		Fórmula elegida			
					
Aspectos electrónicos	J5*	---	---	36,4%	30,5%
	J8*	---	---	14,0%	26,0%
Aspectos estructurales	J4	14,3%	9,1%	8,4%	17,5%
	J7*	35,7%	18,2%	10,5%	6,7%
	J10	7,1%	13,6%	6,3%	9,4%
Instrumentales	J3*	14,3%	22,7%	6,3%	3,6%
Erróneas	J6*	14,3%	18,2%	6,3%	---
	J9*	14,3%	4,5%	5,6%	1,3%
Más allá de la información implícita	J2	---	9,1%	3,5%	2,7%
	J1	---	4,5%	2,8%	2,2%
Total		100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

*Asociación significativa entre justificación seleccionada y tipo de fórmula.

En todos los casos: $\chi^2_{(3)} \geq 10,50$ y $p < 0,05$.

Si bien en ningún caso se puede observar la orientación en la que se une un electrófilo cuando reacciona con el benceno (J6) ni se evidencian las diferencias de longitud de dobles y simples enlaces (J9), se recurrió a ellas principalmente en forma concomitante con las fórmulas que encierran menor información implícita (para A, J9 y J6 representaron 28,6% de las justificaciones, para B, el 22,7%, para C, el 11,9% y para D, el 1,3%). En otras palabras, los alumnos que eligieron las representaciones con mayor contenido simbólico procesaron mejor su información implícita.

Esto se ve reforzado al analizar las justificaciones que implican ir más allá de la información implícita, es decir que para su selección los alumnos debieran haber procesado la fórmula a un nivel conceptual. Como puede observarse en el Cuadro VI-3, aunque no existió una asociación significativa entre la fórmula y la justificación debido a la baja frecuencia de elección de estos enunciados, hay que subrayar el hecho de que no se marcaron estas afirmaciones en el caso de elegir la fórmula A y sí se recurrió a ellas en los otros casos. Además, teniendo en cuenta las frecuencias absolutas de selección de J2 y J1, se observó un aumento a mayor contenido implícito de la fórmula

(para B la frecuencia absoluta de selección de J2 y J1 fue 3, para C, 9 y para D, 11). La importancia de esta información surge al tener en cuenta que en una amplia mayoría de las respuestas (91,2%) se optó por las fórmulas C o D.

A partir del análisis de correspondencia, también se revelan otros aspectos interesantes y consistentes con los resultados descritos anteriormente. En la Figura VI-9 se puede observar que:

- La fórmula A se asoció con J6 (se puede observar la orientación en la que se une un electrófilo cuando reacciona con el benceno) y con J3 (permite plantear el mecanismo de reacción de la sustitución electrofílica aromática). Tal como se señalaba al analizar la Tarea 2, estas afirmaciones relacionadas con el uso de la fórmula para representar las reacciones estaban asociadas. Se evidenció una vez más que la elección de la fórmula más simple se asociada a enunciados erróneos.
- La fórmula B no se relacionó con ninguna de las justificaciones en función de este análisis.
- La fórmula C se relacionó con J9 (se evidencian las diferencias de longitud de dobles y simples enlaces) y con la no selección de J8 (representa la deslocalización de electrones que existe en el benceno). Esto es consistente con una concepción de la resonancia como un equilibrio, al igual que en el grupo 2 de justificaciones asociadas de la Tarea 2. Además podría indicar que las fórmulas condicionan la interpretación submicroscópica constituyéndose en un obstáculo para la comprensión. El hecho de que se relacionen dos fórmulas de Kekulé con una flecha de doble punta, puede inducir a los alumnos a pensar en un equilibrio y confundir la fórmula con la estructura de un compuesto debido a su carácter modélico.
- La fórmula D fue elegida conjuntamente con la selección de J8 y no con J6, J9, ni con J3. Por lo tanto, estos resultados apoyan a los obtenidos mediante las pruebas de independencia, al mostrar que los que escogieron la fórmula D, que posee un mayor contenido convencional, pudieron realizar un procesamiento cognitivo mayor de la representación, reconociendo afirmaciones erróneas (J6 y J9), siendo conscientes que no siempre puede utilizarse (J3) y procesándola implícitamente decodificando sus aspectos simbólicos (J8).

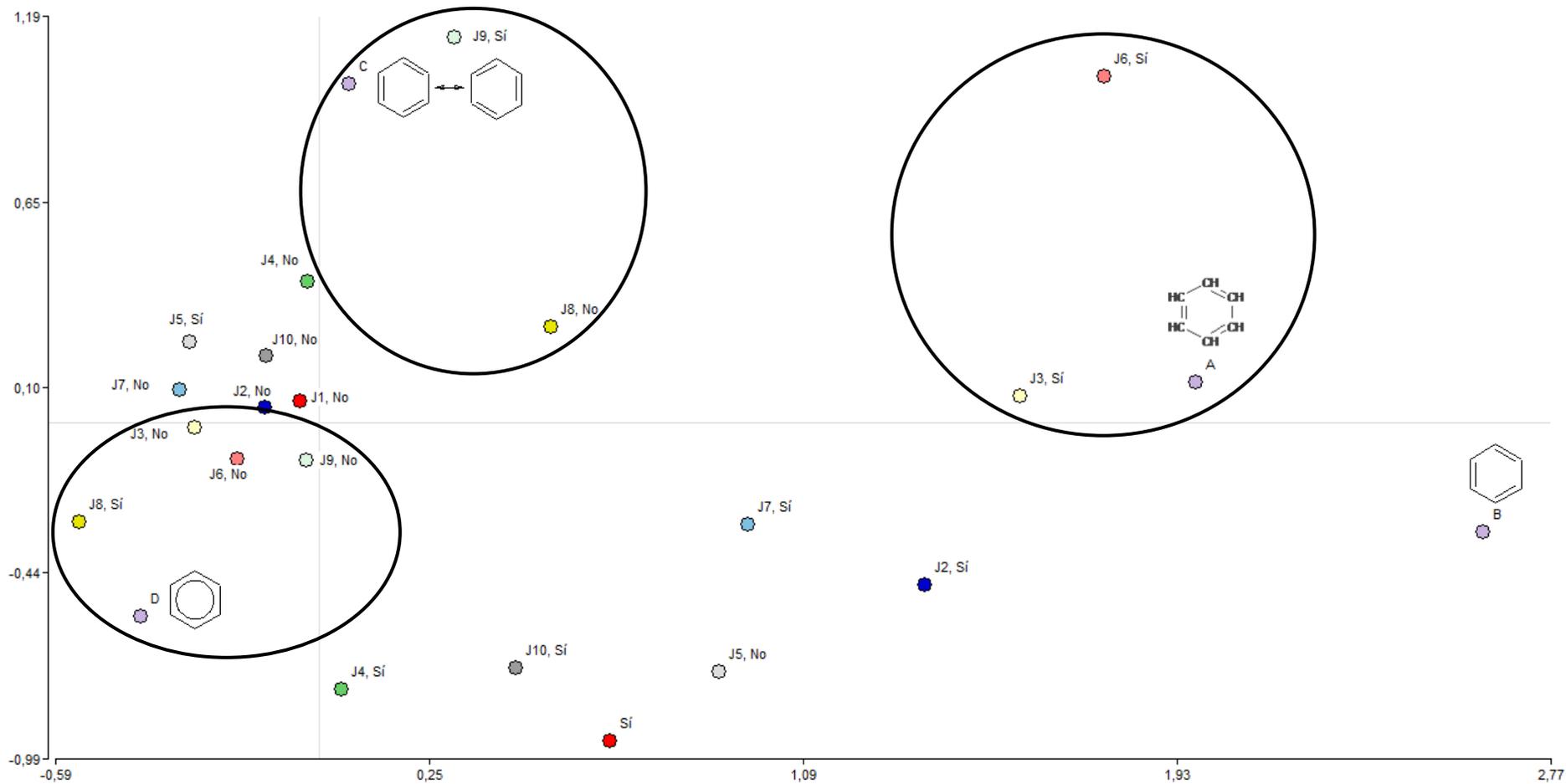


Figura VI-9. Gráfico del análisis de correspondencia entre las fórmulas y las justificaciones seleccionadas por los alumnos (Las etiquetas indican si las justificaciones fueron seleccionadas -Sí- o si no lo fueron -No. Se señalaron las asociaciones descritas en el texto).

Resumiendo, en función de los resultados obtenidos se puede afirmar que los alumnos antes de la clase del tema compuestos aromáticos poseían un conocimiento bastante acabado del tipo de representación utilizada en el tema y de su significado. De hecho, más de la mitad de los alumnos (57,2%) optaron por la fórmula D, que encierra mayor información, y lo hicieron porque pudieron procesarla más profundamente desde un modelo mental más completo. Igualmente, en algunos pocos casos, los conocimientos previos sobre el tema incluyeron algunas concepciones erróneas como que la resonancia es conceptualmente asimilable al equilibrio químico. Asimismo, este estudio reveló algunas asociaciones que pueden servir como punto de partida para los docentes en la guía de la construcción de un aprendizaje significativo y por ende conocimientos perdurables. En el próximo estudio, se profundizará la indagación sobre los conocimientos previos que los alumnos poseen sobre el benceno y el uso de las fórmulas.

c. Estudio III: Profundizando el estudio de los conocimientos previos sobre el benceno y su fórmula.

i. Metodología.

Tareas: Se diseñó una actividad de lápiz y papel que incluía dos tareas:

- Tarea 3: se indagaba sobre diez aspectos diferentes relacionados con la estructura del benceno y su reactividad. Las consignas se diferenciaban en la modalidad de respuestas: cerrada, de reconocimiento y abierta de respuesta corta de manera de constituir tres grupos (Cuadro VI-5). En la tarea las consignas fueron incluidas en orden alfabético.
- Tarea 4: correspondió a una instancia de producción en la que se le solicitó a los alumnos que representaran al benceno de dos formas diferentes: “Dibuje como se imagina estructuralmente al benceno” o “dibuje una molécula de benceno”.

Cuadro VI-5. Consignas de la Tarea 3.

Aspecto considerado	Consignas de respuesta cerrada (A: totalmente de acuerdo, B: totalmente en desacuerdo, C: ni de acuerdo ni en desacuerdo, D: no sé)		Consignas de respuesta abierta
	Grupo I	Grupo II	Grupo III
1. <i>Composición</i>	En su composición hay seis átomos de carbono.	En su composición hay seis átomos de hidrógeno.	¿Por cuántos átomos de carbonos y cuántos de hidrógeno está constituido?
2. <i>Hibridación de los átomos de carbono</i>	Los carbonos que lo forman presentan una hibridación sp^2 .	Los carbonos que lo forman presentan una hibridación sp^3 .	¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono?
3. <i>Tipos de enlace presentes entre los átomos de carbono</i>	Posee tres dobles y tres simples enlaces conjugados entre los átomos de carbono.	Las uniones entre átomos de carbono tienen un carácter parcial de doble enlace.	¿Cuántos dobles y triples enlace, tiene el compuesto?
4. <i>Longitud de enlace C–C</i>	La longitud de enlace entre carbono y carbono es una medida intermedia a la que correspondería a un enlace doble y un enlace simple.	La longitud de enlace entre carbono y carbono es diferente debido los dobles y simples enlaces presentes.	¿Cómo es la longitud de enlaces carbono–carbono en el compuesto?
5. <i>Geometría de la molécula de benceno</i>	Tiene una geometría planar.	Los átomos de hidrógeno están en el mismo plano que el anillo.	¿Cómo es la geometría de la molécula?
6. <i>Fórmulas del benceno</i>	Existen distintas fórmulas químicas para representar al benceno, en una de ellas puede evidenciarse mejor la deslocalización de electrones.	Existen distintas fórmulas químicas para representar al benceno, con una de ellas puede plantearse mejor el mecanismo de reacción.	Existen distintas formas para representar al benceno, ¿por qué crees que es así?

7. <i>Características del benceno</i>	Se trata de un compuesto aromático.	Se trata de un compuesto aromático porque se presenta como un híbrido de resonancia.	¿Qué propiedad/es característica/s tiene?
	Por ser un híbrido de resonancia está formado por dos estructuras que se encuentran en equilibrio.	Se trata de un híbrido de resonancia.	
8. <i>Significado de la resonancia</i>	En la resonancia existe un movimiento de electrones π que hace que se interconviertan las estructuras canónicas del híbrido.	En la resonancia existe una dispersión de electrones σ .	¿A qué se debe la resonancia?
9. <i>Representación de la resonancia</i>	Para plantear las estructuras canónicas en el híbrido de resonancia, se puede hacer, cambiando de posición los electrones correspondientes a las uniones σ y dejando en el mismo lugar las uniones π .	Para plantear las estructuras canónicas en el híbrido de resonancia, se puede hacer cambiando de posición los electrones correspondientes a las uniones π y dejando en el mismo lugar las uniones σ .	¿Cómo se puede representar por escrito su carácter resonante?
10. <i>Reactividad</i>	Es un nucleófilo.	Reacciona con electrófilos.	¿Con qué tipo de reactivos reaccionará?

Participantes: La muestra estuvo compuesta por 91 alumnos voluntarios (62 mujeres y 29 varones) que cursaban por primera vez Química Orgánica IA plan 1987 durante el año 2008, pertenecientes a tres grupos de clase.

Procedimiento: Las distintas modalidades de las tareas 3 y 4 fueron administradas aleatoriamente en cada grupo de clase. A algunos de los participantes no se le administró la tarea 4 para poder evidenciar si recurrían a la escritura de fórmulas sin que estuviera expresamente indicado (Cuadro VI-6).

Cuadro VI-6. Administración de tareas.

Tarea 3				
	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Totales
Mujeres	16	22	24	62
Varones	9	7	13	29
Totales	25	29	37	91
Tarea 4				
	Dibuje como se imagina estructuralmente al benceno	Dibuje una molécula de benceno	Sin consigna	Totales
Mujeres	23	21	18	62
Varones	10	12	7	29
Totales	33	33	25	91

Diseño y análisis de datos:

- Tarea 3: Se realizaron dos tipos de análisis:
 - Intersujeto: Se estudiaron las respuestas de los tres grupos en función del aspecto considerado. Se clasificaron cualitativamente las respuestas según los criterios propios de la disciplina como bien, regular, mal y no contesta y se utilizó el test Chi cuadrado de Pearson (prueba de uniformidad y de independencia entre variables). La asociación entre las respuestas se estudió mediante el método multivariable de análisis de correspondencia.
 - Intrasujeto: Se examinaron las relaciones entre las respuestas para los diferentes aspectos, empleando como método multivariable el análisis de correspondencia.
- Tarea 4: Se realizó un diseño intersujeto considerando la calidad de las respuestas según la consigna.

Finalmente se realizó un análisis de correspondencia para evidenciar las relaciones existentes entre las respuestas a ambas tareas. Para el cálculo de parámetros estadísticos se utilizó en todos los casos el programa Infostat.

ii. Resultados y discusión.

1. Tarea 3. Diferentes aspectos sobre la estructura del benceno y su reactividad.

Análisis intersujeto.

1. Composición.

El 76,9% de los alumnos respondieron correctamente a las consignas que evaluaban el conocimiento sobre la composición del benceno, y lo hicieron independientemente del tipo de consigna presentada ($\chi^2_{(4)}$: 9,11, $p > 0,05$). Los errores en todos los casos se presentaron en el número de hidrógenos y no en el número de carbonos, es decir que los alumnos asociaron más fácilmente al benceno con el número de carbonos que con el número de hidrógenos.

Especialmente el grupo III (respuesta abierta) empleó la fórmula molecular del benceno, C_6H_6 (57,1%), símbolos químicos (5,7%), o fórmulas desarrolladas o de líneas de enlace (13,5%) en su respuesta (Figura VI-10) lo que muestra cierto grado de apropiación del lenguaje químico. Sin embargo, no todos los alumnos contestaron correctamente. Por ejemplo, algunos escribieron la fórmula de Robinson indicando mal el número de hidrógenos. Por lo tanto, en estos casos la escritura de la representación no se constituyó un amplificador cognitivo, es decir no representó una ayuda.



Figura VI-10. Fórmulas utilizadas por los alumnos para responder sobre la composición del benceno.

2. Hibridación de los átomos de carbono.

La mayoría de los estudiantes (65,9%) respondieron correctamente a la pregunta sobre la hibridación de los átomos de carbono independientemente de la modalidad de pregunta ($\chi^2_{(6)}$: 6,2, $p > 0,05$) sin emplear ningún tipo de representación o fórmula. En este caso, los alumnos fueron capaces de aplicar un conocimiento previo adquirido

probablemente en materias anteriores y/o en las clases previas de Química Orgánica. Cabe destacar que un alto porcentaje de las respuestas incorrectas (41,9%) correspondió a la falta de respuesta (NS/NC).

3. Tipos de enlace presentes entre los átomos de carbono.

En este caso se observó con claridad la importancia de la redacción de la consigna y la modalidad de respuesta ($\chi^2_{(6)}$: 23,21, $p < 0,05$). Mientras que en el grupo I, 64,0% de los alumnos estuvieron totalmente de acuerdo con que el benceno posee tres dobles y tres simples enlaces conjugados; en el grupo II, el 48,3% pudo reconocer como correcta la afirmación en la que se sostenía que las uniones entre los átomos de carbono poseen un carácter parcial de doble enlace. Frente a la pregunta de respuesta abierta en el 83,8% de las respuestas se indicó que el compuesto posee tres dobles enlaces y solamente en una de ellas se sostuvo que poseía un carácter de doble enlace parcial. Por lo tanto, se asocia principalmente al benceno con el carácter conjugado, más que con el carácter de doble enlace parcial. Esta asociación quizás pueda estar influenciada por el carácter modélico de las fórmulas del benceno, ya que salvo la fórmula de Robinson, en las otras que se emplean se representan los dobles enlaces. Además, entre las características de los compuestos aromáticos enumeradas a modo de resumen por los libros actuales ([Capítulo III, pp. 128](#)), así como en la guía de la materia ([Estudio I, p. 271](#)) se señala como característica la conjugación de enlaces π o los enlaces dobles conjugados. Para el experto, la conjugación es sinónimo de deslocalización electrónica, sin embargo, para los alumnos, esta sinonimia no resulta tan evidente. Además, teniendo en cuenta que en las clases anteriores se resaltaron las diferencias existentes entre los simples y dobles enlaces, este resulta un aspecto importante a tener en cuenta en clase para poder redescubrir a las fórmulas y también a la conjugación.

4. Longitud de enlace C-C.

La mayoría de los estudiantes (65,9%) tuvieron dificultades al enfrentarse a las preguntas sobre la longitud del enlace entre los átomos de carbono en una molécula de benceno. Además, nuevamente existió una diferencia significativa en las respuestas de acuerdo con su modalidad ($\chi^2_{(6)}$: 32,96, $p < 0,0001$). Si bien la mayor parte de los

alumnos (60,0% de respuestas correctas) pertenecientes al grupo I pudieron reconocer como correcta que la longitud de enlace entre los átomos de carbono del benceno es intermedia comparada con la de una unión simple y una doble, los alumnos del grupo II que debían responder de manera contraria, ya que se enfrentaban a la afirmación que señalaba que las longitudes eran diferentes, demostraron mayores dificultades (31,0% de respuestas correctas). Por último, ante la pregunta de respuesta abierta (grupo III) solamente el 18,9% mencionó la longitud de enlace intermedia entre una unión doble y una simple característica del benceno. Estos resultados, consistentes con los anteriores, indican que no existe una idea totalmente clara, antes de la clase, de lo que significa la conjugación electrónica.

Otra forma alternativa y no excluyente, de explicar las diferencias en la forma de responder surge del análisis de las respuestas incorrectas (Figura VI-11), mientras que en el grupo II la mayoría de las respuestas incorrectas del grupo (60,0%) se debieron a estar totalmente de acuerdo con el hecho de que los enlaces dobles y simples poseen diferente longitud en el benceno, en los grupos I y grupo III la mayoría de las respuestas incorrectas se debieron principalmente a que no contestaron o indicaron expresamente que no sabían la respuesta (80,0% y 83,3% de las respuestas incorrectas del grupo I y del grupo III respectivamente). Es así que los alumnos del grupo II, como lo sucedido en los estudios anteriores, si bien pudieron identificar a la afirmación como pertinente para el contexto de la clase no consiguieron reconocerla como incorrecta.

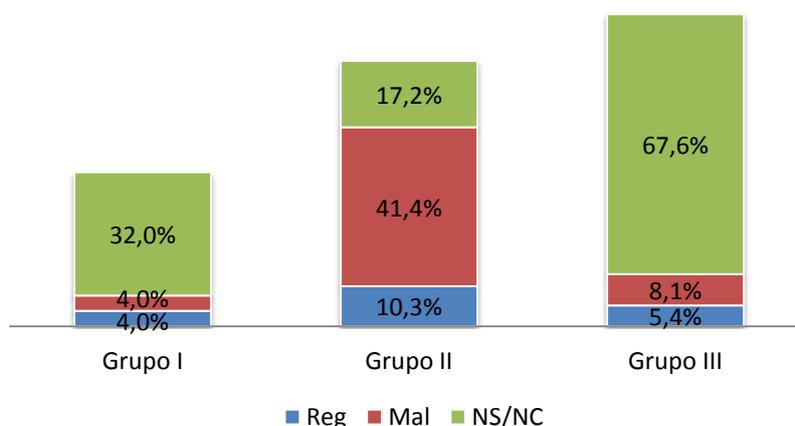


Figura VI-11. Gráfico de los porcentajes de respuestas incorrectas sobre la longitud de enlace carbono-carbono en cada grupo.

5. Geometría de la molécula de benceno.

Al igual que en el caso anterior, la mayoría de los alumnos (61,5%) no pudieron responder correctamente a las consignas sobre la geometría molecular. Existió una asociación significativa entre las respuestas y el grupo de pertenencia ($\chi^2_{(6)}$: 13,51, $p < 0,05$). Para los estudiantes resultó más fácil reconocer que la molécula es plana (56,0% grupo I) o indicarlo explícitamente (35,1% grupo III), que reconocer que los átomos de hidrógeno están en el mismo plano que los átomos de carbono (27,6% grupo II). Esto pudo haber sido así, porque visualizar los átomos de hidrógeno en el benceno requiere una representación mental más completa de la molécula, lo que podría estar influido por las fórmulas que generalmente no presentan los hidrógenos explícitamente representados.

6. Fórmulas del benceno.

Al preguntar sobre los distintos tipos de fórmulas del benceno, se obtuvieron diferencias significativas en la forma en que respondieron los alumnos según el tipo de consigna asignada ($\chi^2_{(6)}$: 18,55, $p < 0,05$). La mayor proporción de respuestas correctas se obtuvo en el caso del grupo III (62,2%), seguidos del grupo I (56,0%) y por último, el grupo II con un porcentaje bastante menor (31,0%). Las respuestas correctas del grupo III fueron coincidentes con las del grupo I en cuanto a que el 54,1 % del total de los estudiantes del grupo III relacionaron la existencia de distintas formas de representar al benceno con la necesidad de simbolizar la deslocalización electrónica y en especial con la posibilidad de representar la resonancia. Por lo tanto, la mayor parte de los alumnos pudo explicitar y obviamente también reconocer en las fórmulas del benceno la deslocalización electrónica, pero en menor medida la posibilidad de plantear mejor el mecanismo de reacción con alguna de ellas, en forma coincidente con lo observado en el en el Estudio II.

Otro aspecto a destacar es que el 13,5% de los alumnos del grupo III (respuesta abierta), al mismo tiempo que indicaban que la causa de la existencia de distintas formas de representar al benceno se debía a la resonancia o al movimiento de electrones, utilizaron también fórmulas para complementar y/o justificar lo expresado verbalmente. Hicieron uso, en este caso, de las fórmulas de Kekulé (separadas o

relacionadas con flechas que indican equilibrio entre las estructuras) y/o Robinson, algunas de las empleadas también para responder sobre el significado y la representación de la resonancia ([Figura VI-13, p. 299](#)).

7. Características del benceno.

La mayoría de los alumnos del grupo III (respuesta abierta) manifestaron no saber o no contestaron (64,9%). En casi la mitad de las respuestas (46,2%) se nombró una sola propiedad y nunca más de tres. Generalmente las características o propiedades mencionadas fueron correctas (20 de 23) y pudieron ser agrupadas en tres categorías relacionadas con:

- 1) Criterios estructurales, electrónicos y termodinámicos concernientes con las teorías de enlace (52,2%): por ejemplo su aromaticidad o la estabilidad energética o características ligadas a la deslocalización electrónica.
- 2) Propiedades químicas del compuesto (26,1%): por ejemplo su baja reactividad o que da reacciones de sustitución o las características de los productos que se obtienen en estas reacciones.
- 3) Propiedades físicas y características relacionadas con su uso (21,7%): por ejemplo su toxicidad.

Frente a las preguntas de respuesta cerrada, los alumnos fueron capaces de asociar al benceno como un compuesto aromático (100% de las respuestas del grupo I) y en menor medida como una sustancia descrita mediante estructuras resonantes (55,2% de las respuestas del grupo II). Sin embargo, no supieron responder sobre la causalidad o no de estas dos características ya que el 69% de las respuestas del grupo II fueron incorrectas principalmente porque los alumnos manifestaron su desconocimiento (41,4%). Tampoco poseían una representación mental clara del concepto de resonancia y sus diferencias con el equilibrio químico ya que solamente un 20,0% del grupo I estuvo en total desacuerdo con que el benceno al ser un híbrido de resonancia está formado por dos estructuras que se encuentran en equilibrio. Es decir que a pesar de que el concepto de resonancia lo vienen construyendo desde materias anteriores en la carrera y en la propia asignatura, los estudiantes todavía lo confunden con el equilibrio químico y mantienen concepciones erróneas, tal como se evidenció en el

Estudio II. Esto es consistente con el tipo de representaciones que luego utilizan para representar el carácter resonante como se verá en el siguiente punto.

8. Significado de la resonancia.

El 28,6% del total de los alumnos respondieron correctamente cuando se les preguntó sobre el significado de la resonancia aunque existieron diferencias significativas en las respuestas de los diferentes grupos ($\chi^2_{(3)}$: 16,81, $p < 0,05$). El 55,2% de los estudiantes del grupo II pudieron reconocer que la resonancia no se debe a la dispersión de electrones σ pero solamente el 8,0% de los alumnos del grupo I estuvo en total desacuerdo con que en la resonancia existe un movimiento de electrones π que hace que se interconviertan las estructuras canónicas del híbrido. De hecho, en este caso los alumnos que se enfrentaron a la pregunta de respuesta abierta se desempeñaron mejor que los alumnos del grupo I (21,6% grupo III).

Al analizar las respuestas incorrectas (71.4% del total) para cada grupo, un alto porcentaje de las mismas (Figura VI-12) se debieron a que manifestaron no saber o no contestaron. Además, en el grupo I y el grupo III también hubo un alto porcentaje de errores en conceptos químicos.

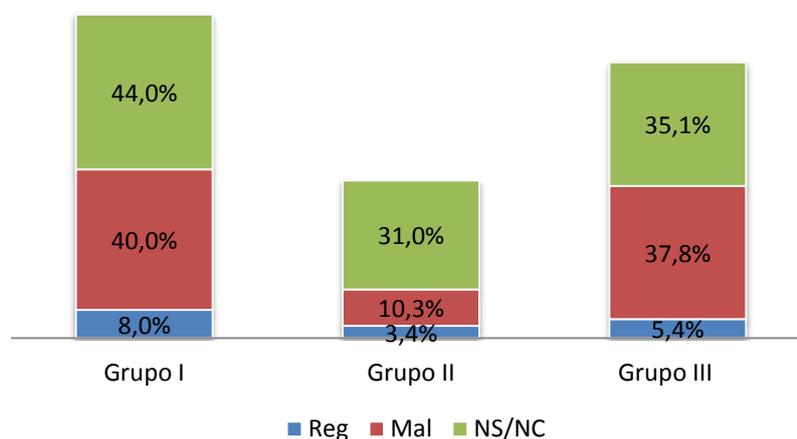


Figura VI-12. Gráfico de los porcentajes de respuestas incorrectas sobre la representación de la resonancia en cada grupo.

En el grupo I las respuestas erróneas se debieron al total acuerdo con la existencia en la resonancia de un movimiento de electrones π que implica la interconversión de las

estructuras resonantes. Esto refuerza los resultados obtenidos en el ítem anterior sobre la confusión existente entre resonancia y equilibrio químico.

En el caso de los errores que se presentaron en las respuestas abiertas se encontraron como causas de la resonancia (los porcentajes sobre el total grupo III):

- 1) Cambio conformacional: 3,4%.
- 2) Rotación de dobles enlaces: 6,9%.
- 3) Dispersión de cargas positivas: 6,9%.
- 4) Electrones libres: 6,9%.
- 5) Deslocalización de orbitales p vacíos u ocupados o unión de orbitales p libres: 10,3%.
- 6) Estado de transición: 3,4%.

Las dos primeras (1 y 2) surgirían de la extensión de aspectos ligados a la estereoquímica, el tema precedente en la secuenciación de las clases de la materia. Al indicar la dispersión de la carga positiva (3) como causa de la resonancia estarían confundiendo la estabilización de los carbocationes y con que un carbocatión o una carga positiva impliquen la fuerza impulsora. De la misma manera los alumnos que refirieron que la causa de la resonancia eran los pares de electrones libres (4) podrían estar indicando que estos electrones son la fuerza propulsora y confundiendo con que los pares de electrones libres pueden tenerse en cuenta al escribir las distintas estructuras resonantes. En algunos casos existieron confusiones indicándose que la deslocalización era de orbitales p y no de electrones, confusión que fue más grave cuando se decía que los orbitales p estaban vacíos o libres (5), lo que sugiere que al apropiarse del lenguaje confundieron términos que a ellos les resultaban similares. Por último, también se atribuyó la causa de la resonancia a los estados de transición (6), esto también puede deberse a una confusión de términos que no pueden diferenciar como estado de transición e intermediario y con la posibilidad de estabilización por resonancia de algunos intermediarios de reacción, entonces estaríamos frente a un error similar a los efectuados por quienes indicaron que la causa eran la dispersión de la carga positiva o los electrones libres. En todos estos casos, las respuestas de los alumnos estarían mostrando algún intento por apropiarse de los conocimientos de la

Química Orgánica, algo que es augurioso ya que constituye un punto de partida para redescubrir y resignificar algunas concepciones.

9. Representación de la resonancia.

A todos los estudiantes les resultó difícil explicar verbalmente o reconocer la explicación de un procedimiento como la representación de la resonancia. Sólo el 30,8% contestó correctamente a esta pregunta y no se hallaron diferencias significativas en las respuestas de los distintos grupos ($\chi^2_{(6)}$: 4,01, $p > 0,05$) ni tampoco según la modalidad de respuesta (cerrada o abierta, $\chi^2_{(3)}$: 3,77, $p > 0,05$). Esto implica que la resonancia representa una dificultad para todos los estudiantes independientemente de cómo se formule la consigna.

Particularmente, los alumnos del grupo III que contestaron (45,9%) representaron la resonancia mediante distintos tipos de fórmulas en lugar de explicar el procedimiento. Como se observa en la Figura VI-13, vincularon el carácter resonante principalmente con algún tipo de relación entre las dos estructuras de Kekulé. Para ello utilizaron el signo igual indicando una probable relación de equivalencia de estructuras o distintos tipos flechas que pueden interpretarse como de equilibrio, reacción completa o resonancia.

10. Reactividad.

Cuando se les preguntó sobre la reactividad del benceno existió una asociación significativa entre la modalidad de consigna y las respuestas obtenidas ($\chi^2_{(6)}$: 14,33, $p < 0,05$). Resultó ser significativamente más frecuente que los alumnos acordaran con que el benceno reacciona con electrófilos (37,9% del grupo II) que reconocerlo como nucleófilo (24,0% grupo I). Asimismo, solamente el 10,8% de los alumnos frente a la pregunta abierta (grupo III) indicaron que el benceno reacciona con los electrófilos o que interviene en reacciones de sustitución electrofílica aromática.

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">FÓRMULAS</p> <p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">INCORRECTAS</p>	
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">FÓRMULAS</p> <p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">CORRECTAS</p>	

Figura VI-13. Imágenes escaneadas de las fórmulas utilizadas por los alumnos para responder sobre la forma en que se puede representar el carácter resonante del benceno (entre paréntesis se indican los porcentajes de uso de cada una de ellas).

La mayoría respondió incorrectamente (81,3% del total de las respuestas) y esto principalmente se debió a que manifestaron su desconocimiento o no contestaron (53,9% del total de las respuestas incorrectas). El grupo I fue el que presentó mayor dificultad (Figura VI-14) ya que no reconocieron al benceno como nucleófilo y hasta indicaron estar totalmente desacuerdo con esta afirmación (28,6% de las respuestas incorrectas del grupo).

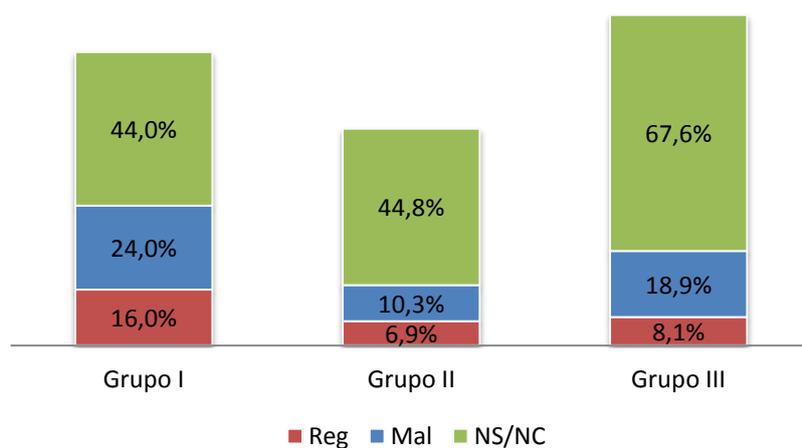


Figura VI-14. Gráfico de los porcentajes de respuestas incorrectas sobre la reactividad en cada grupo.

Los resultados obtenidos evidencian un conocimiento muy pobre sobre la reactividad del benceno antes de la clase. Otro aspecto interesante a ser tenido en cuenta en la planificación de la enseñanza, es que en general, resulta más fácil reconocer la calidad de los reactivos como electrófilos o nucleófilos que las características de reactividad del propio sustrato. Una de las causas de que el conocimiento se centre en los reactivos podría relacionarse con la forma en que se denominan las reacciones y los mecanismos en Química Orgánica que puede estar dirigiendo la atención de los alumnos presentando la información de manera sesgada.

Análisis intrasujeto.

Al analizar la relación existente entre las respuestas de los tres grupos mediante el análisis por correspondencia (Figura VI-15), si bien no se observaron grupos diferenciados se pudieron establecer algunas asociaciones entre respuestas:

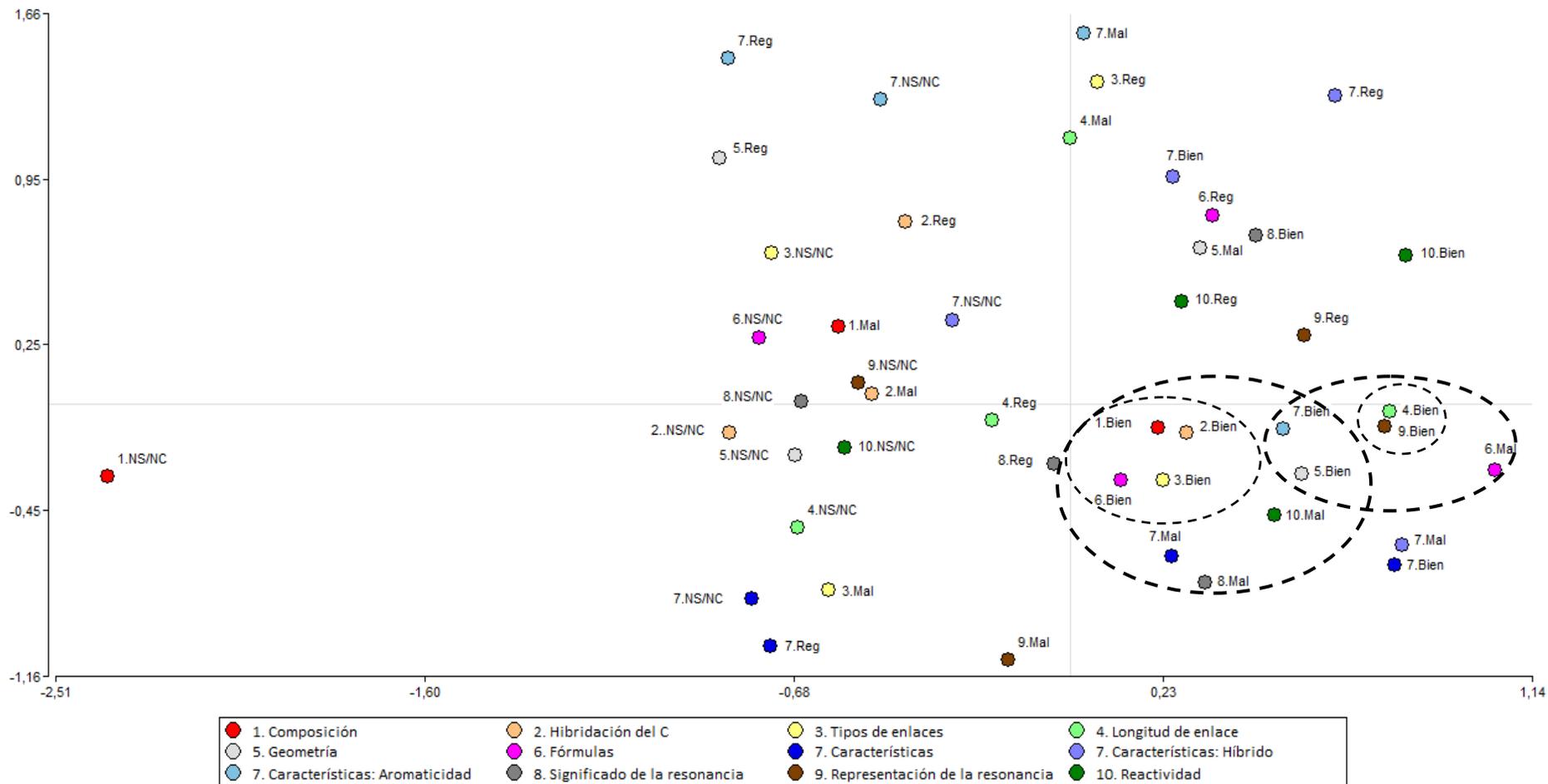


Figura VI-15. Análisis de correspondencia entre las respuestas de los alumnos de los tres grupos. (Se señalaron las asociaciones descritas en el texto)

- Los alumnos que respondieron correctamente sobre la composición del benceno (76,9%), también lo hicieron sobre la hibridación de los átomos de carbono (65,9%), los tipos de enlace (67,0%) y los distintos tipos de fórmulas (42,6%). En menor medida, estuvieron asociadas a respuestas correctas sobre las características del benceno, específicamente sobre su aromaticidad (80,9% del grupo I y II) y sobre la geometría de la molécula (38,5%). Además, sus respuestas fueron completamente erróneas con respecto a la reactividad (17,6%), el significado de la resonancia (29,7%), y sobre las características del compuesto cuando la respuesta fue abierta (8,1% del grupo III). Por lo tanto, estos estudiantes antes de la clase conocían algunas características estructurales del compuesto (principalmente las que implican la aplicación de contenidos conceptuales incluidos en clases anteriores) y en el desarrollo del tema se hará necesario aclarar el concepto de resonancia, así como las características del compuesto para que puedan no solamente reconocerlas, sino sobre todo en lo que concierne a su reactividad.

Los alumnos que respondieron bien a las consignas sobre la longitud de enlace (34,0%), también lo hicieron sobre la forma en que se representa la resonancia (28,6%). Por lo tanto, el modelo mental desde el que respondieron establece la relación entre la longitud de enlace y el doble enlace parcial existente entre los carbonos. En menor medida, respondieron bien sobre las características del benceno, particularmente sobre su aromaticidad (80,9% del grupo I y II) y sobre la geometría de la molécula (38,5%), lo cual refuerza la idea de que el modelo mental que sostienen considera los tipos de enlaces establecidos entre los carbonos. Sin embargo, estas respuestas se relacionaron menos frecuentemente con contestaciones erróneas sobre los distintos tipos de fórmulas para el benceno y sus usos (14,8%). Con lo cual, a pesar de que conocían algunos aspectos representacionales todavía desconocían otros.

2. Tarea 4. Representaciones del benceno.

En las respuestas de los estudiantes pudieron reconocerse las mismas fórmulas para la representación del benceno que las empleadas en el Estudio II, por lo que se referirá a ellas con la misma denominación (A, B, C y D). Las representaciones que fueron

consideradas como *mal* consistieron en estructuras de Lewis incorrectas o que no correspondían al benceno.

La mayoría de los alumnos utilizó la fórmula de Robinson (D) para responder a la tarea 4 (37,9% de las respuestas la incluyeron, Figura VI-16) independientemente de la consigna asignada ($\chi^2_{(11)}: 12,74, p > 0,05$).

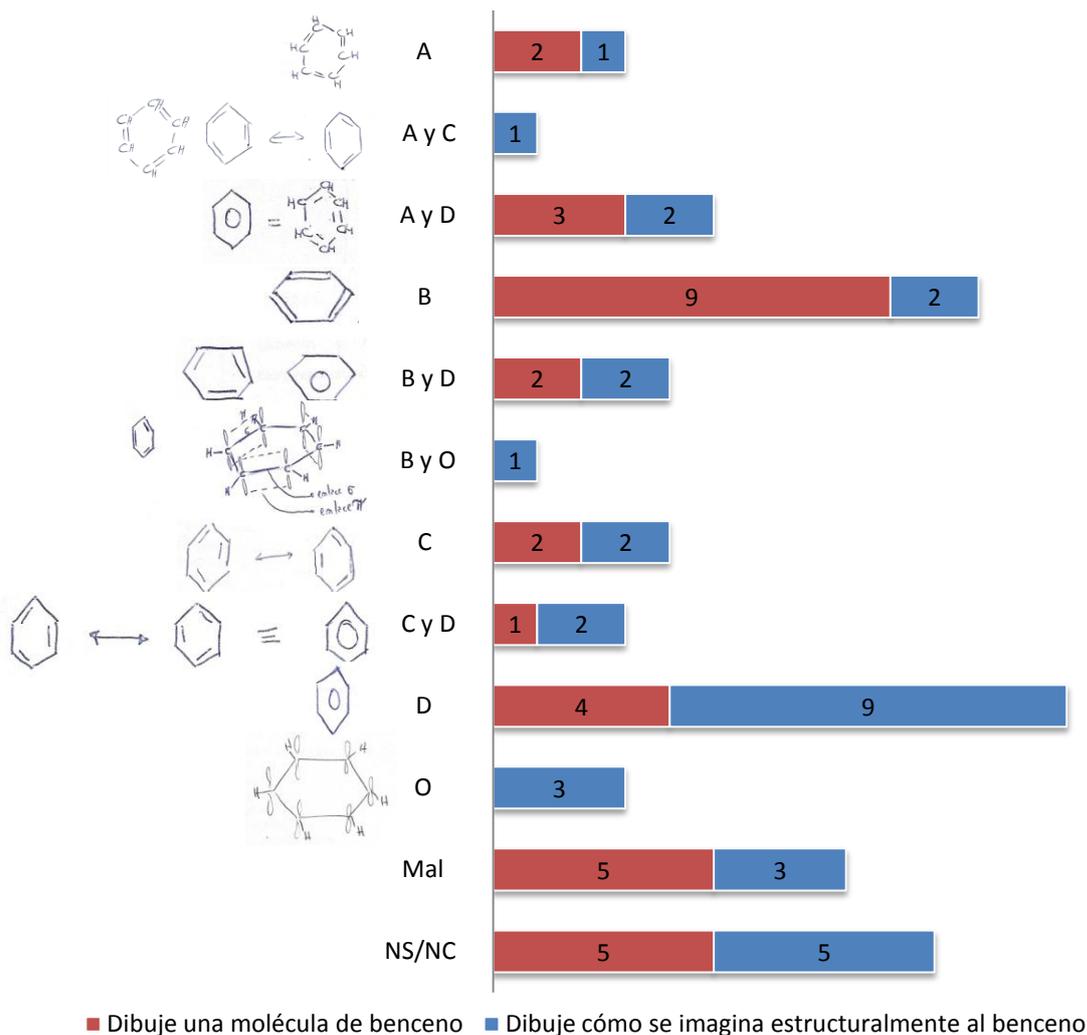


Figura VI-16. Gráfico de distribución de frecuencias de las representaciones realizadas por los alumnos.

Igualmente, se observó que al responder al pedido de dibujo sobre cómo se imaginaban estructuralmente al benceno existió una mayor variedad, utilizando preferentemente la fórmula de Robinson con un mayor contenido convencional (45,5%) y también la representación orbital (12,1%). En cambio, cuando se les pidió

que dibujaran una molécula de benceno, los alumnos recurrieron a una sola de las fórmulas ideadas por Kekulé (B) (33%).

A pesar de las diferencias descritas, es importante destacar que frente a ambas consignas el lenguaje químico condicionó las respuestas de los estudiantes ya que en ningún caso se incluyó alguna representación creada por ellos. También, hay que subrayar el hecho de que en el 21,2% de los casos se recurrió a más de una fórmula aunque se pidiera explícitamente representar una molécula o la estructura del benceno.

3. Tareas 3 y 4.

Al analizar de manera conjunta los datos obtenidos en ambas tareas, no se constataron asociaciones significativas aplicando la prueba de independencia de variables Chi cuadrado de Pearson. El análisis de correspondencia (Figura VI-17) mostró la inexistencia de agrupaciones de respuestas y solamente se pudieron visualizar algunas asociaciones entre ellas:

- La representación C (las dos fórmulas de Kekulé separadas por flecha de resonancia) se relacionó con respuestas erróneas sobre significado de la resonancia, lo cual refuerza los resultados obtenidos en el Estudio II, en donde se encontró que los alumnos que pensaban a la resonancia como un equilibrio eran los que seleccionaban este tipo de fórmula. Asimismo, existieron otras formas en que se conceptualizó erróneamente la resonancia por comprensiones parciales de lo que implica (deslocalización de orbitales p o necesidad de una fuerza impulsora para que suceda, entre otras).
- La fórmula A (en donde se expresan los hidrógenos y los carbonos y no se representa la resonancia) se relacionó con respuestas erróneas sobre la hibridación de los carbonos. Entonces, tanto cuando seleccionan (Estudio II) como cuando producen una representación para el benceno, si la misma tiene poco contenido convencional corresponde a un modelo mental pobre de la molécula.

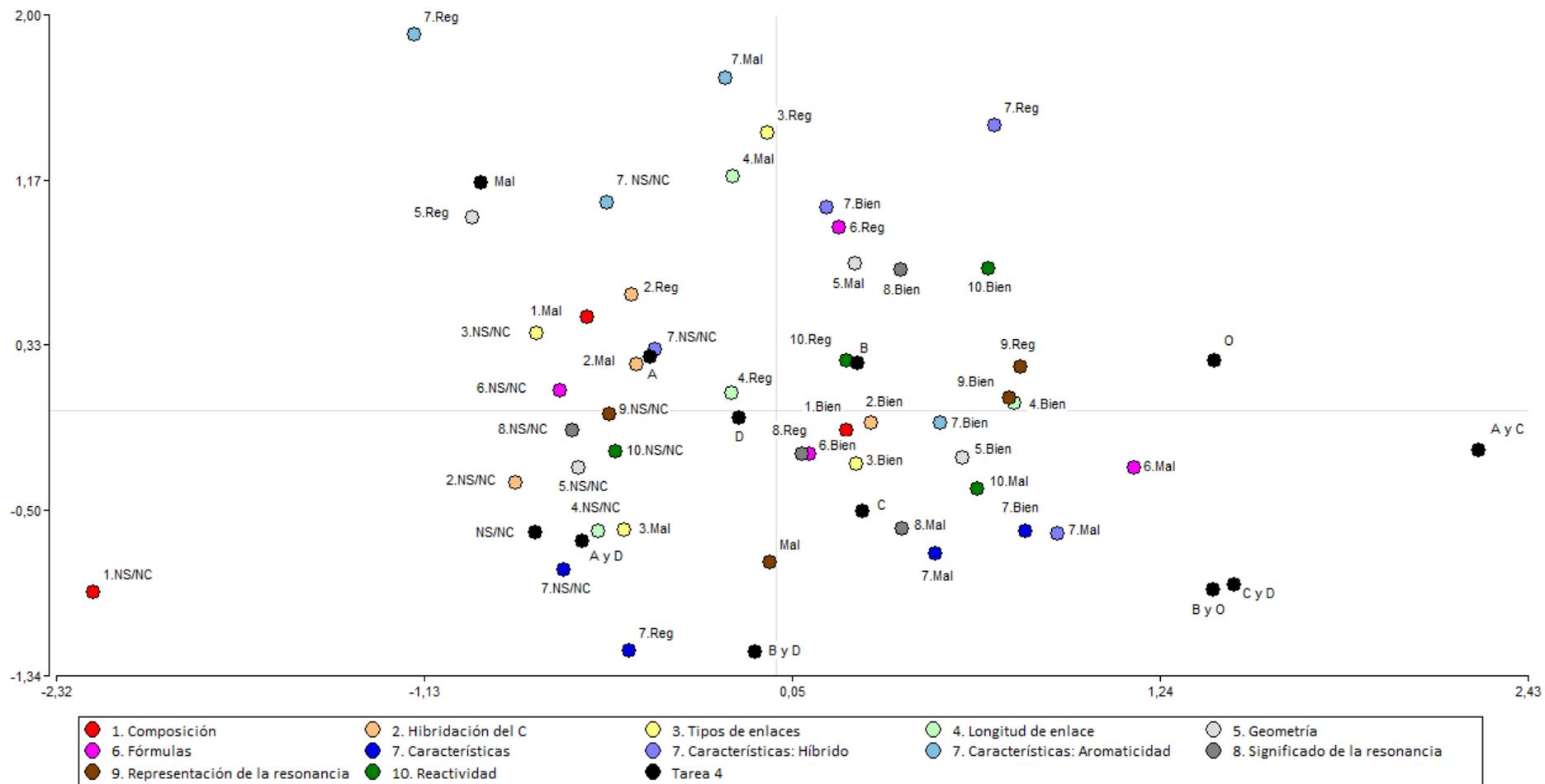


Figura VI-17. Gráfico del análisis de correspondencia entre las respuestas a la Tarea 3 y la Tarea 4 (Las etiquetas de los datos de la tarea 4 corresponden a las denominaciones dadas a las fórmulas en la Figura VI-16).

Además, a partir de estos resultados y de que no existieron relaciones significativas entre las respuestas, se puede inferir que para los alumnos las fórmulas no se constituyeron en una herramienta de pensamiento. Los alumnos no pudieron emplear la representación como amplificador cognitivo transformándose a veces incluso en una sobrecarga. Escribieron las fórmulas porque era algo que se pedía expresamente y no porque los ayude a procesar las consignas en su memoria de trabajo.

d. A modo de síntesis: Los conocimientos previos sobre la aromaticidad, el benceno y su reactividad.

Los estudiantes que llegan al curso de Química Orgánica I poseen ya algunos conocimientos previos específicos, no sólo de la asignatura sino respecto al benceno y sus propiedades, tales como la aromaticidad y la reactividad de este compuesto.

En general, los estudiantes asociaron a la aromaticidad principalmente con el cumplimiento de la regla de Hückel y con el requisito de que el compuesto sea cíclico, en menor medida indicaron la planaridad y con mucha menor frecuencia señalaron la insaturación característica de este tipo de compuestos. La asociación casi exclusiva entre el cumplimiento de la regla de Hückel y la aromaticidad también es característica en los participantes de la investigación llevada a cabo por Duffy (2006), aunque en este caso los conocimientos fueron evaluados después de haber aprobado el curso anual de Química Orgánica.

En cuanto a la planaridad de la molécula, se trata de un punto a tener en cuenta ya que el modelo mental del benceno no parece incluir a los átomos de hidrógeno. Incluso hubo hasta dificultades al expresar la composición del compuesto con respecto a este elemento.

Con respecto a la conjugación cíclica y por lo tanto, la deslocalización electrónica y la resonancia si bien no fueron esgrimidas como requisitos para que un compuesto sea considerado aromático, pudieron ser inferidas a partir de las distintas fórmulas del benceno. Sin embargo, al presentarles en las consignas los conceptos de resonancia y aromaticidad, los confundieron estableciendo una relación causal entre ellos. Tampoco, comprendieron cabalmente el concepto de resonancia ya que se

equivocaron en algunos casos en el tipo de electrones involucrados y asimilaron la resonancia a un equilibrio de estructuras.

Del análisis de los datos también se desprende que el procesamiento de las fórmulas es realizado mayormente a niveles explícito e implícito. Es importante tener en cuenta que generalmente en su procesamiento los estudiantes asociaron aspectos estructurales por un lado y aspectos ligados a su uso en el planteo de mecanismos de reacción por otro. Asimismo se hace necesario una mayor profundización en el conocimiento de las representaciones químicas para alcanzar el nivel conceptual, que les permita reconocer el carácter nucleofílico del compuesto. Además, procesarlas en este nivel es imprescindible para que las fórmulas puedan ser utilizadas como herramientas del pensamiento, para que sean verdaderos amplificadores y no impliquen una sobrecarga para los recursos cognitivos.

Es en estos aspectos donde la guía del docente resulta fundamental. Por eso, la detección de los aspectos señalados en estos tres estudios resulta de suma importancia a la hora de la planificación de la enseñanza de modo de optimizar el tiempo disponible retomando aquellos conocimientos previos de los estudiantes para revisarlos, profundizarlos y a partir de allí promover la construcción de nuevos conocimientos.

4. La forma en que los alumnos construyen conocimiento en el momento de la clase y la influencia del docente.

Cuando un alumno toma apuntes en una clase despliega toda una serie de estrategias y procedimientos para procesar la información simultáneamente mientras el docente la presenta, de esta manera, esta actividad les ayuda para asimilarla, más o menos conectada con sus conocimientos previos, y también a recuperarla cuando sea necesario. En la universidad, la toma de apuntes es una de las prácticas que los estudiantes realizan con mayor frecuencia (Kiewra, 2002). Es por eso que su análisis permite indagar el modo en que los estudiantes se van apropiando de los saberes enseñados ya que da cuenta de:

- 1) La influencia que el docente ejerce en la construcción del apunte: Algunas acciones que realiza el docente en clase, como la escritura en el pizarrón, el dictado o la utilización de enlaces retóricos, entre otras, favorecen que los alumnos escriban en sus carpetas; mientras que otras, como el hecho de que se indique expresamente que algo que se dice es información adicional o cuando se establece un intercambio con uno sólo de los alumnos, producen el efecto contrario (Boch y Piolat, 2005). Igualmente, las influencias en el aprendizaje de los alumnos puede ser variable porque cuando los apuntes surgen de clases sumamente pautadas, se están disminuyendo al mismo tiempo las oportunidades que tiene el alumno de regular su aprendizaje (dos Santos Martins Soares, 2007).
- 2) La influencia de los conocimientos previos y los procesos llevados a cabo en la memoria de trabajo: Cuando un alumno toma apuntes en una clase debe atender y recordar lo que está oyendo para poder comprenderlo, codificarlo y transcribirlo, ya que la velocidad con que el docente habla es cinco a diez veces más rápida que la de escritura. O sea el estudiante debe mantener activa una representación de lo que el docente dice al mismo tiempo que el mensaje se está renovando, resultando en una actividad altamente demandante (Piolat, Olive y Kellogg, 2005). En estos procesos los conocimientos previos cumplen un rol fundamental ya que determinan la calidad del filtro perceptivo y la selección de la información que será parte de la representación mental que se debe mantener activa ([Figura VI-1, p. 261](#)).
- 3) La forma en que los estudiantes entienden los apuntes y construyen conocimiento mediante ellos: Los alumnos pueden deliberadamente regular la cantidad y la calidad de la información que anotan de acuerdo con la función que le atribuyan a la toma de notas. Si los apuntes son considerados como un reservorio de información, intentarán copiar literalmente la mayor cantidad posible. En el caso de que constituyan una herramienta para comprender y reflexionar sobre la información, o sea que posean una verdadera función epistémica, entonces recurrirán a estrategias de reformulación e interpretación parafraseando la información y personalizando los apuntes. Ambas funciones no son excluyentes y en los dos casos la actividad es eminentemente creativa, ya que en cualquier caso

resulta en la creación de una representación externa que ayuda al almacenamiento y recuperación de la información desde la memoria de largo plazo. Es decir el apunte se transforma en un mediador simbólico entre el saber enseñado por los docentes y el saber aprendido por los estudiantes. En este sentido se ha observado que cualquier tipo de estrategia que implique una representación no lineal (por ejemplo, cuadros, tablas, mapas conceptuales) mejora aun más el almacenamiento y la recuperación de información que las representaciones lineales. Esto es así porque en los apuntes más elaborados se establecen más conexiones entre las unidades de información y porque además, son característicos de los alumnos que los utilizan como amplificador cognitivo (Castelló y Monereo, 2005).

En función de las posibilidades que brindan estos materiales, y debido a la inexistencia de antecedentes en el campo de la enseñanza de la Química, se llevó a cabo un estudio de casos para realizar una descripción profunda que permitiera caracterizar el modo que los alumnos de Química Orgánica I utilizan los apuntes y construyen conocimiento en el momento de la clase.

i. Metodología.

En cada una de las clases que fueron analizadas en el capítulo anterior ([Capítulo V, p. 201](#)), se recogieron y fotocopiaron los apuntes de cuatro alumnos voluntarios (dos mujeres y dos varones). La muestra, estuvo conformada por notas de clase tomadas tanto por alumnos que cursaban por primera vez como por recursantes, con un desempeño en la tercera evaluación que comprendía el tema en cuestión y en la asignatura variable (Cuadro VI-7).

Cuadro VI-7. Características de los autores de los apuntes.

Alumno	Género	Docente	Recursante	Nota 3° Evaluación	Condición Final
1	Femenino	1	Sí	Desaprobado	Desaprobado
2	Femenino	1	No	Desaprobado	Desaprobado
3	Masculino	1	No	Aprobado	Regular
4	Masculino	1	No	Aprobado	Regular
5	Femenino	2	Sí	Aprobado	Regular
6	Femenino	2	No	Desaprobado	Regular
7	Masculino	2	No	Aprobado	Regular
8	Masculino	2	Sí	Desaprobado	Desaprobado
9	Femenino	3	No	Desaprobado	Regular
10	Femenino	3	Sin Datos	Sin Datos	Sin Datos
11	Masculino	3	No	Desaprobado	Desaprobado
12	Masculino	3	Sin Datos	Sin Datos	Sin Datos
13	Femenino	4	Sí	Aprobado	Regular
14	Femenino	4	No	Ausente	Desaprobado
15	Masculino	4	No	Desaprobado	Regular
16	Masculino	4	No	Aprobado	Regular
17	Femenino	5	No	Aprobado	Regular
18	Femenino	5	No	Aprobado	Regular
19	Masculino	5	Sí	Desaprobado	Regular
20	Masculino	5	Sí	Ausente	No Cursante

Para el estudio, primero se realizó una descripción general de los apuntes. Luego un análisis pormenorizado de las notas tomadas durante la enseñanza de las primeras dos ideas centrales, sobre las cuales también se documentó el CDC en uso de los docentes. En este último caso se analizó:

- La forma en que el CDC en uso de los docentes influyó en la construcción del apunte.
- El rol ejercido por los conocimientos previos, teniendo en cuenta la selección de información realizada por los alumnos y detectando si se presentaron en los apuntes concepciones alternativas.
- La forma en que los alumnos construyeron este mediador del conocimiento a partir de sus saberes previos, considerando en este sentido las diferencias que pudieran existir en la forma de tomar notas de los alumnos que cursaban por primera vez y

los que cursaban la asignatura. Asimismo, se analizaron las características que pudieran afectar el rendimiento académico.

ii. Resultados.

1. Descripción general.

En los apuntes la información estuvo representada tanto por fórmulas químicas como en forma verbal. Esta última se presentó en oraciones que ampliaban y/o aclaraban lo simbolizado por las fórmulas, formando parte de listas señaladas con viñetas (numeradas o no), o con mucha menor frecuencia en párrafos (Figura VI-18).

Apunte de la alumna 9, uso de viñetas	
<p><u>Desactivantes:</u> (efecto inductivo mayor q' mesomérico)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • x diferencia de tamaños de orbitales p, los halógenos son desactivantes del anillo → el clorobeneno reacciona más lento q' el benceno. • Pero x e- libres, tiene tendencia a meter Et en posición o-, p-.
Apunte de la alumna 10, escritura de párrafos	
<p>En geral, los halógenos son desactivantes del anillo pero por disponer de par libre para efectos mesoméricos el orientador para y otros.</p>	

Figura VI-18. Distintas formas en que se presentó la información en los apuntes.

En los casos analizados no se incluyeron cuadros, ni mapas conceptuales, sin embargo, generalmente la presentación no fue lineal. Al tener que ampliar o aclarar el significado de las fórmulas y/o ecuaciones, los alumnos establecieron relaciones y generaron nexos que les permitieran construir su significado implícito y conceptual (Figura VI-19).

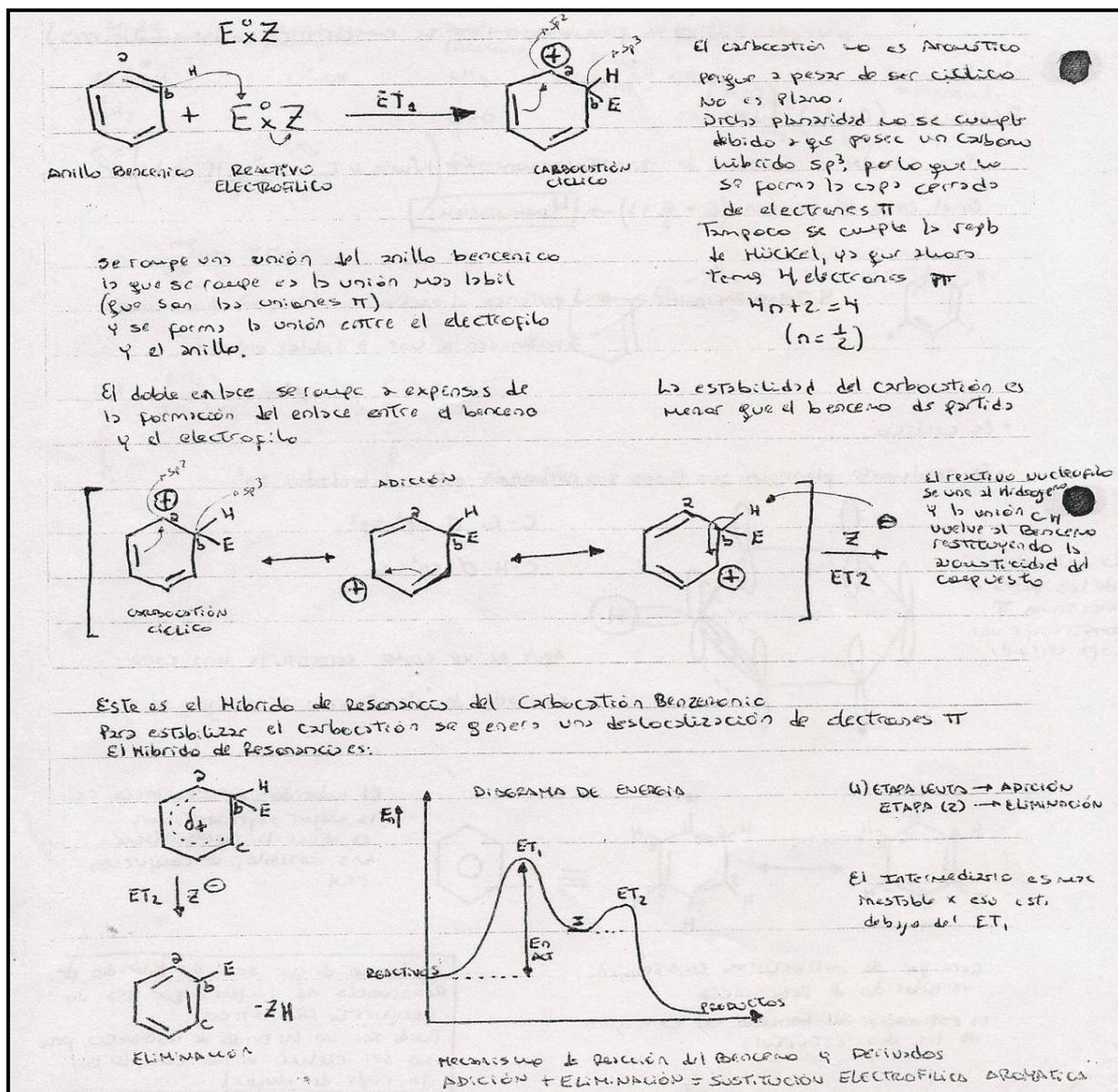


Figura VI-19. Ejemplo de notas explicativas en el mecanismo de reacción (Apunte del alumno 4).

2. La influencia de los docentes en la toma de apuntes.

La construcción de los apuntes estuvo condicionada principalmente por lo que el docente escribió en el pizarrón al desarrollar las diferentes ideas centrales. En todos los casos, los alumnos reprodujeron en sus notas lo escrito por el docente añadiendo o no la información que el docente adicionaba oralmente. De esta manera, en las clases en que la docente utilizó profusamente este recurso didáctico, los apuntes fueron más homogéneos. Contrariamente, cuando no fue empleado o cuando solamente se anotaron las fórmulas de los compuestos que se mencionaban en la explicación, los

alumnos fueron inducidos a apropiarse de la información en diferentes formas. Esto fue especialmente evidente en el desarrollo de la primera de las ideas centrales en la que se desarrollaron las características estructurales del benceno y los compuestos aromáticos, en las clases de D2, D4 y D5, y principalmente en la de D2 quien, como se señaló en el capítulo anterior, no empleó el pizarrón durante todo su desarrollo (Figura VI-20).

Apunte de la alumna 5	Apunte del alumno 9
<p>Benceno</p>  <ul style="list-style-type: none"> C sp² cíclico plano mayor edad de insat. posibles <p>• Cump. Regla de Hückel</p> $6e^- = 4m + 2$ $6 - 2 = 4 = 4(1)$ <p>2 - orb de energía 4 (Cump. todo menos Hückel)</p> <p>4 m - siguientes orbitales</p> <p>Tiene estructura de capa llena AROMÁTICO</p> <p>ANTIAROMÁTICO y menos estable q' el correspondiente de local abierta</p>	<p>electros</p> <ul style="list-style-type: none"> sp² - plano mayor edad de insaturación posibles para el n° de átomos de este ciclo Regla de Hückel: car. de orbitales de e⁻ π <p>4m + 2</p> <p>1 orbital de nivel energético</p> <p>de los orbitales seleccionados</p> <p>4n n entero ⇒ estructura de capa llena</p> <ul style="list-style-type: none"> - electros - plano (cno) → no aromático - mayor n° electrones posible - no Hückel → Aromático
<p>Apunte de la alumna 6</p> <p>Configuración plana</p> <p>Son cíclicas</p> <p>poseen la mayor de insaturaciones posibles</p> <p>debe cumplir con la regla de H → debe tener tanto e⁻ π</p> <p>(4n + 2)e⁻ π → el compuesto será aromático, posee una estructura de capa llena. (+ estable)</p> <p>aromático, posee e⁻ π semejante al alqueno (con e⁻ H libres)</p>	
<p>Apunte del alumno 8</p> <p>Planos</p> <p>e⁻ π delocalizado</p> <p>Regla de Hückel</p> <p>orbitales p donde se encuentra el e⁻ π delocalizado</p> <p>a ambos lados del plano en movimiento constante</p>	

Figura VI-20. Heterogeneidad de los apuntes tomados por los alumnos de D2.

En mayor o menor medida los diferentes aspectos del CDC en uso influyeron en la toma de apuntes, como se describe a continuación:

- i. Los estudiantes reconocieron aquellos aspectos más relevantes en el discurso de sus docentes que referían a las ideas consideradas centrales desde la enseñanza (16 de 20). Por otro lado, se mostraron selectivos para recopilar la información considerada adicional o complementaria. Al desarrollar la segunda de las ideas centrales sobre la sustitución electrofílica aromática, específicamente cuando los docentes plantearon que los electrófilos se ven atraídos por los electrones π del benceno, generalmente los alumnos lo señalaron mediante el uso de flechas curvas y no lo hicieron verbalmente (15 de 20). De la misma manera, aunque fuera

sostenido explícitamente por la docente que para representar el mecanismo se empleara una de las fórmulas de Kekulé, en ningún caso esto fue aclarado en los apuntes e incluso en uno de ellos se partió de la fórmula de Robinson. Además, tal como puede observarse en la Figura VI-21, no en todos los casos se realizaron aclaraciones sobre el intermediario de reacción, ni sobre su formulación y significado (en 10 de los 20 apuntes analizados no se realizaron aclaraciones).

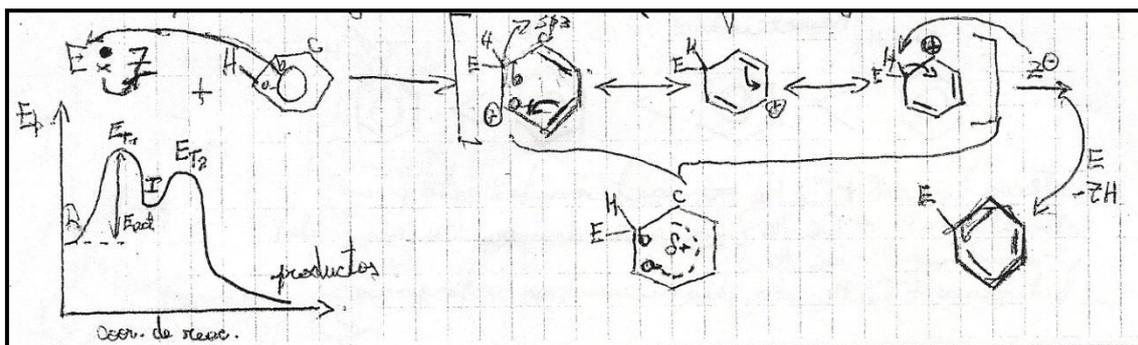


Figura VI-21. Mecanismo planteado por el alumno 3 empleando la fórmula de Robinson.

- ii. Los aspectos que las docentes consideraron como causa de la importancia para que aprendan la idea central también estuvieron presentes en la mayoría de los apuntes analizados.
- iii. Los otros conocimientos que las docentes expusieron en el desarrollo de las ideas centrales relacionados con la validación del conocimiento científico, o los datos históricos relatados, no fueron tomados en cuenta en las anotaciones.
- iv. Aunque las docentes utilizaron diferentes aproximaciones para enseñar aquellos conceptos considerados más difíciles para los estudiantes, no todas ellas fueron registradas en los apuntes. Es decir, los alumnos fueron selectivos a la hora de tomar sus apuntes en clase. Por ejemplo, aunque D4 empleó una analogía ([Capítulo V, p. 227](#)) para explicar el concepto híbrido de resonancia, en dos de los apuntes analizados no se hizo mención del concepto y en los otros dos se incluyeron aspectos erróneos. En las notas del alumno 15 se representó al híbrido de resonancia relacionando las dos fórmulas de Kekulé mediante una flecha de equilibrio (Figura VI-22) aunque en el pizarrón se las hubiera relacionado mediante la flecha de resonancia.

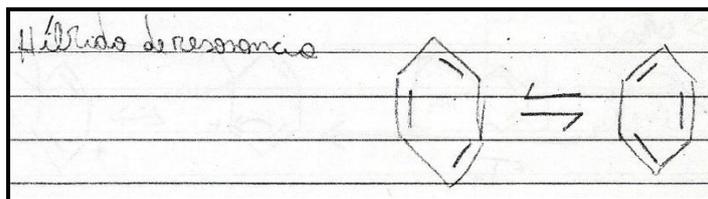


Figura VI-22. Híbrido de resonancia planteado como equilibrio en las notas del alumno 15.

Además, en el apunte perteneciente al alumno 16, si bien las fórmulas escritas fueron correctas, se incluyó una anotación debajo de una fórmula de Robinson en la que se mencionaba: “Resonancia: por ella se justifica que el benceno no es alqueno” (Figura VI-23) que no fue dicha por la docente. Otro aspecto que fuera reconocido en los apuntes de los alumnos pertenecientes al grupo de D4 sobre el cual la docente hizo hincapié, fue el de las características de los compuestos aromáticos y específicamente el significado de la regla de Hückel.

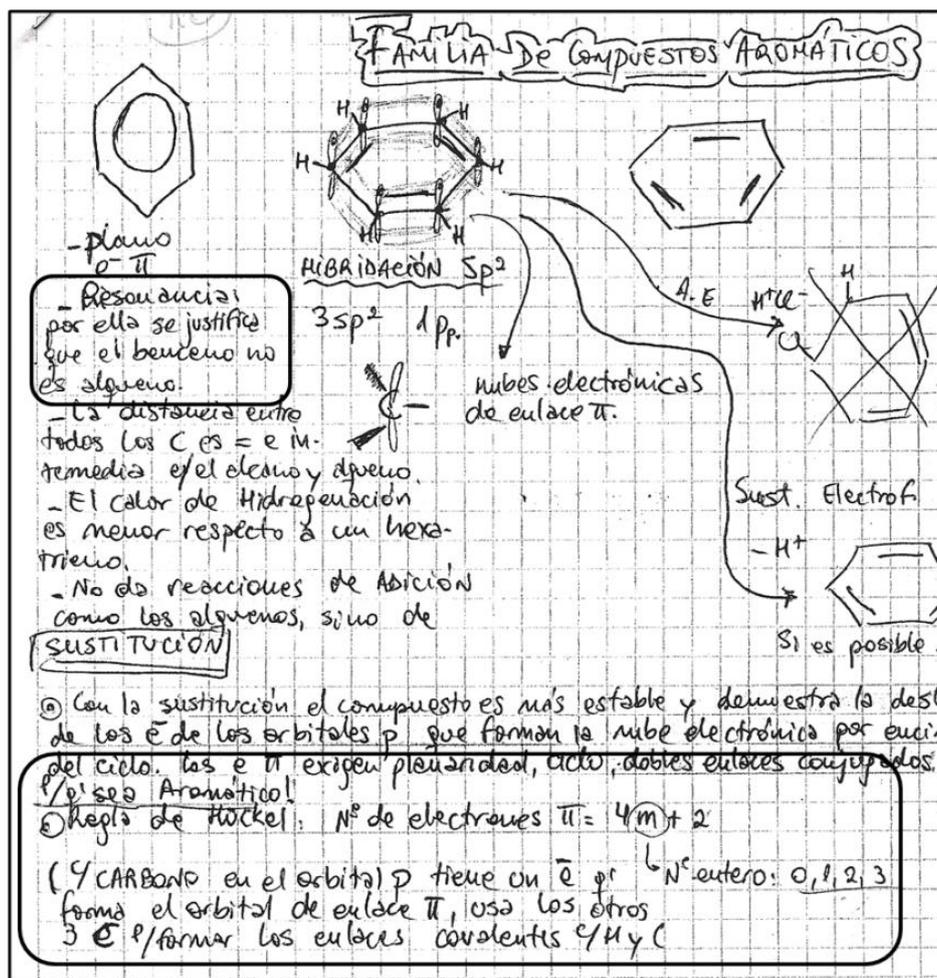


Figura VI-23. Inconsistencia en los requisitos de un compuesto aromático presentes en el apunte del alumno 16.

D1 también llamó la atención de sus alumnos sobre las características de los compuestos aromáticos y en 3 de los 4 apuntes analizados se incluyó la información resaltada por la docente. Sin embargo, en un sólo caso se señaló en la representación orbital la deslocalización electrónica gráficamente tal como lo hiciera la docente en el pizarrón y también solamente en uno de ellos se destacó que: *“El hecho de que sea un Híbrido de Resonancia no implica que sea un COMPUESTO AROMÁTICO. Puede ser un Híbrido de Resonancia, pero no ser cíclico o no cumplir con la regla de Hückel.”* (Figura VI-24).

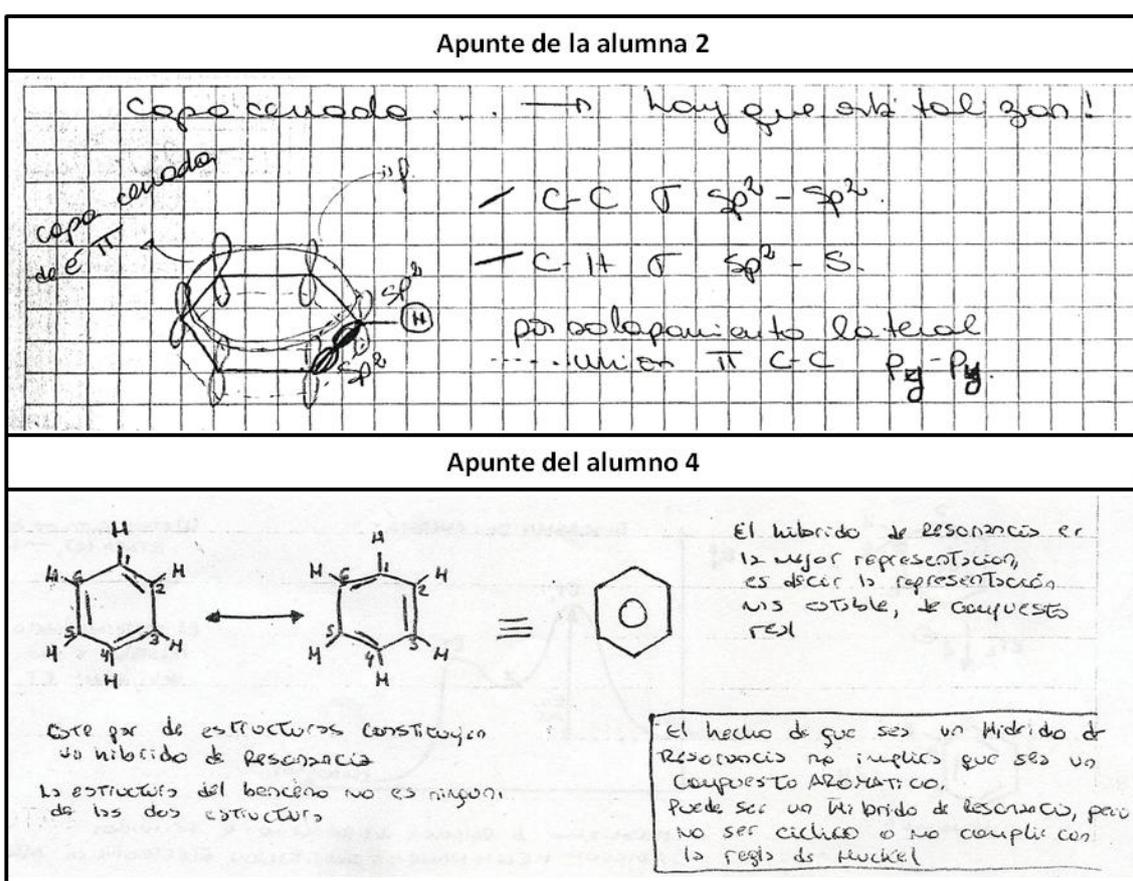


Figura VI-24. Apuntes en los que se incluyó la información destacada por D1.

Cuando los llamados de atención versaron sobre algún aspecto del lenguaje químico, los alumnos solamente incluyeron en sus notas las representaciones, sin realizar acotaciones. Lo mismo sucedió en los casos en que se acentuó la importancia de que todos los ejemplos de sustitución electrofílica aromática seguían el mismo mecanismo de reacción.

En cuanto a la forma en que se rompen y forman los enlaces y los balances de carga que se dan en el intermediario de la SEA, se realizó alguna referencia en las notas solamente cuando además de plantear en el pizarrón el híbrido de resonancia y de evaluar el tema, se hizo el cálculo de la carga formal como en el caso de la clase de D2 (2 de 4, Figura VI-25).

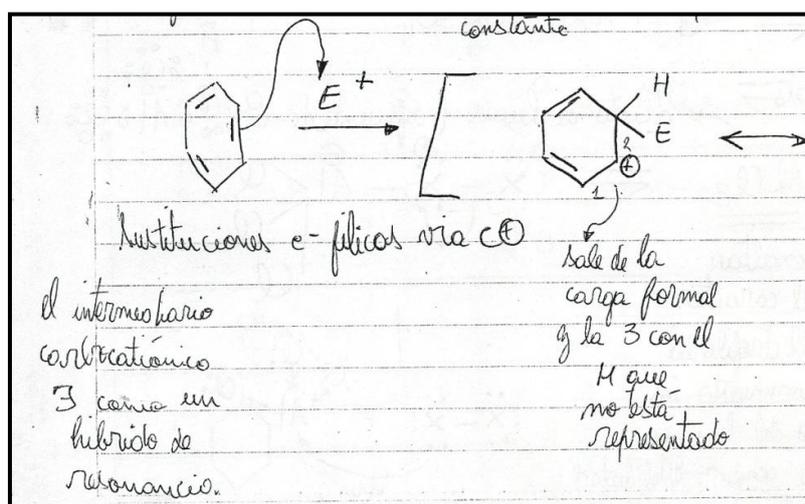


Figura VI-25. Aclaración sobre la carga del intermediario realizada por el alumno 7.

- v. Cuando los docentes respondieron a las preguntas de sus estudiantes socializándola con el resto del grupo, se pudieron encontrar rastros en las notas analizadas. En caso contrario los estudiantes generalmente obviaron en sus escritos los intercambios particulares. Tampoco, fueron incluidos en sus anotaciones los consejos que los docentes dieron sobre el estudio del tema.
- vi. Como no existieron diferencias en el *ethos* discursivo y la macroestructura del texto producido en la clase de los diferentes docentes tampoco se encontraron aspectos que se distingan en los apuntes y den cuenta de la manera en que influye este factor en el aprendizaje de los alumnos.
- vii. Acerca de la influencia ejercida a través de las distintas estrategias utilizadas para enseñar la idea central, pudo observarse que los estudiantes hicieron caso omiso de las evocaciones y de las indagaciones realizadas por las docentes al tomar notas. Entre los otros actos de habla informativos, es de destacar la forma en que los alumnos parafrasearon las argumentaciones comenzando con la conclusión y luego fundamentándola (Figura VI-26).

<p>Argumentación D1: “Sin embargo, hay un dato experimental, que es prácticamente la piedra angular del tema, de aromaticidad, y que es el hecho de que cuando se calcula la energía del benceno como tal, y se la compara con la de un ciclohexatrieno hipotético, el benceno resulta ser 36 kcal, más estable. Estas 36 kcal, se definen como energía de resonancia. 36 kcal por mol, entonces sería la energía de resonancia que hace que el benceno sea sumamente estable, frente a determinadas reacciones. Relaciona la energía de resonancia con las reacciones, pero no lo relaciona muy bien con la estructura.”</p>
<p style="text-align: center;">Apunte del alumno 4</p>
<p>El benceno es distinto de ciclohexatrieno y es que es 36 kcal/mol más estable que un ciclohexatrieno teórico. Dichas 36 kcal/mol son las energías de resonancia.</p>
<p>Argumentación D2: “Entonces, si yo utilizo electrones π, para una reacción de adición, lo que hago discontinuar, ¿mh?, el, eh, la posibilidad de movimiento de esos electrones, por lo tanto, les hago perder esa capacidad de deslocalización, o sea, les hago perder esa condición de aromáticos, ¿mh? Entonces, lo que tiende la molécula es a cambiar alguno de sus átomos, ¿mh?, de los átomos unidos al anillo, pero no adicionar, sino sustituir.”</p>
<p style="text-align: center;">Apunte de la alumna 5</p>
<p>Se ve favorecida la sustitución y no la adición, ya que los electrones π entran en resonancia (deslocalizan los π) y tienen menor contenido energético que un alqueno, si se efectuara una adición, los π perderían la posibilidad de deslocalizarse, dejando de ser aromáticos.</p>
<p>Argumentación D5: “Rompo esa posibilidad de resonancia que tiene el benceno que es la que les da la estabilidad. ¿Está bien? Entonces, por esa razón, el benceno no va a dar adición, va a dar sustitución. Va a sustituir una de los hidrógenos por otro grupo, para no romper este anillo, y no perder esta estabilidad que le otorga la posibilidad de hacer resonancia.”</p>
<p style="text-align: center;">Apunte de la alumna 17</p>
<p>La reacción característica de los comp. aromáticos es la sustitución, si se adicionara algo se perdería la estabilidad, xpi se rompería el anillo. Si se sustituye algo x un H \rightarrow se mantiene la resonancia.</p>

Figura VI-26. Parafraseo de las argumentaciones.

viii. Tampoco pudo evidenciarse en los apuntes la influencia de la evaluación de la comprensión ya que al consignarse la mayor información posible no pudo diferenciarse la que fuera evaluada porque no fue destacada.

3. La construcción del mediador de conocimiento.

Los apuntes de los estudiantes además de ser eminentemente informativos y exhaustivos estuvieron personalizados. Así pudo observarse en los ejemplos de notas de clase incluidos que los estudiantes usaron símbolos matemáticos, otros de carácter personal y hasta lenguaje coloquial que no fuera utilizado por las docentes. Además, en algunos casos se pudo dar cuenta de la toma de decisiones realizada por los estudiantes sobre la información conceptual a incluir. Por ejemplo, cuando D4, además de ejemplificar con el benceno, para explicar las características de los compuestos aromáticos, también empleó otros como el catión ciclopropadienilo y diferenciándolos de compuestos no aromáticos (ciclohexeno) o antiaromáticos (ciclobutadieno) en los escritos analizados los alumnos fueron selectivos con los ejemplos incluidos. Mientras que la alumna 13 incluyó todos los desarrollados por la docente, la alumna 14 y el alumno 16 no incluyeron al ciclohexeno y el alumno 15 solamente tuvo en cuenta el catión ciclopropadienilo.

Consecuentemente, las notas de clase se constituyeron en instrumentos de aprendizaje, aunque al mismo tiempo se priorizó la escritura de la información presentada por el docente más que de las reflexiones construidas teniendo como base sus conocimientos previos. No obstante, en algunas se pudo evidenciar el rol de dichos conocimientos tal como se pudo observar en las Figuras VI-22 y VI-23, y esto fue así principalmente cuando las notas no estuvieron afectadas por el uso del pizarrón. Incluso, en estos casos como no se encontraba tan pautado por el docente lo que había que escribir, se evidenció la persistencia de las concepciones erróneas.

Más aún, en las clases en las que los alumnos tenían mayor poder de decisión sobre sus notas, pudo observarse alguna diferencia entre sus apuntes según si cursaban por primera vez o no la asignatura. En la Figura VI-27 se ilustra como solamente los estudiantes que recursaban la materia pudieron intentar la orbitalización del benceno, mientras que los otros solamente anotaron las características que explicó D2. De hecho, esta fue la única diferencia hallada entre los escritos de alumnos que cursaban por primera o segunda vez.

Apunte de la alumna 5	
<p>Orbitalización: uniones:</p> <p>- C-H uniones σ_{sp^2-s}</p> <p>- C-C uniones sp^2-sp^2</p>	<p>Diagrama de orbitales p de un anillo de seis carbonos. Un átomo de hidrógeno (H) está unido a uno de los carbonos. Un catión E^+ está unido a otro átomo. Las orbitales p están representadas como lóbulos que se solapan para formar enlaces σ.</p>
Apunte de la alumna 6	
<p><u>Benceno</u></p> <p>anillo de 6 átomos con hibridación sp^2</p> <p>2 se usan para formar enlace C-C y el otro para C-H.</p> <p>Uniones C-H son uniones σ (sp^2-s)</p> <p>C/Carbono tiene un orbital p donde ubica el otro átomo, los enlaces son intermedios, ni dobles ni triples. Los e⁻ se mueven constante// por lo que forman una nube electrónica.</p> <p>Los electrófilos se acercan más fácilmente a las compuestas aromáticas.</p> <p>Diagrama del benceno: un hexágono con un círculo en el interior.</p>	

Figura VI-27. Diferencia entre alumnos que cursaban por primera vez (alumna 6) y recurrían a la asignatura (alumna 5).

Por último, al analizar la posible influencia que puedan tener las notas de clase en el rendimiento académico se observó que los pertenecientes a estudiantes que aprobaron la tercera evaluación y además regularizaron la materia eran personalizados, prolijos, incluyendo títulos, con comentarios y aclaraciones propias de anotadores estratégicos. En cambio, en los pertenecientes a los estudiantes que desaprobaban tanto la tercera evaluación como la asignatura se observó que podían caracterizarse como:

- Notas en las que se traslucía un intento de realizar una copia fiel de lo dicho y escrito por el docente (apuntes de las alumnas 1 y 2), es decir de alumnos que consideraban los apuntes como un repositorio de información y no de anotadores estratégicos.

- Apuntes sumamente incompletos (apunte del alumno 11) o con información poco relacionada, incluyendo gráficos en los que no se indicaba expresamente las variables graficadas (apunte del alumno 8).

5. El saber aprendido por los alumnos sobre la sustitución electrofílica aromática.

El tema sustitución electrofílica aromática suele ser un obstáculo para la mayoría de los estudiantes de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia y Bioquímica. Sus dificultades para comprenderlo quedan demostradas en los resultados de las evaluaciones, por ejemplo durante el período (2007-2011) aproximadamente la mitad de los alumnos (47,4%) desaprobaron la evaluación en la que se incluye este contenido. Sin embargo, no existen antecedentes bibliográficos que den cuenta de los puntos principales de dificultad que encierra este mecanismo de reacción.

En este apartado se documentarán los aspectos que los alumnos fueron capaces de aprender. Además, se describirán las dificultades que persisten luego de la enseñanza del tema, así como la naturaleza de los errores cometidos en la resolución de ejercicios/problema sobre el tema. Para tal fin, se diseñaron, conjuntamente con los docentes, tareas de lápiz y papel con características similares a las que se desarrollan habitualmente en la asignatura. Las mismas fueron administradas en situación de evaluación para garantizar que los estudiantes hicieran su mejor esfuerzo en la respuesta. Con el fin de no interferir con el normal desarrollo de la clase se realizaron dos estudios cortos consistentes en preguntas de diferente demanda cognitiva:

- Estudio IV: Incluyó tres tareas de demanda cognitiva creciente y dos variables independientes con un diseño intersujeto.
- Estudio V: Incluyó tres tareas de alta demanda cognitiva con un diseño intrasujeto

En estos estudios, la población evaluada estuvo conformada por la totalidad de los estudiantes que cursaban Química Orgánica I en los años 2007 y 2008, respectivamente. En ambos casos, se realizó un muestreo aleatorio por conglomerados seleccionado uno o más grupos de clases. Participaron en total doscientos noventa y nueve alumnos, de los cuales doscientos veinticinco eran mujeres (75,2%) y setenta y

cuatro varones (24,8%). La alta proporción de mujeres no permitió evaluar el efecto del género en las diferentes tareas.

Además, se llevó a cabo un estudio de casos (Estudio VI) en el cual se analizaron las respuestas dadas por catorce alumnos (11 mujeres y 3 varones) a un ejercicio/problema diseñado por los Profesores de la asignatura que fuera empleado para evaluar el conocimiento de los alumnos en el primer examen promocional del año 2008. Los exámenes analizados pertenecían a alumnos que previamente habían participado del Estudio V con desempeño variable.

a. Estudio IV: Tareas de demanda cognitiva creciente con diseño intersujeto.

i. Metodología.

Tareas: Conjuntamente con los docentes de las comisiones participantes del estudio se diseñó una actividad consistente en tres tareas con demanda cognitiva creciente¹² en las que se evaluaban dos variables independientes: sustrato y ejemplo de sustitución electrofílica aromática (Cuadro VI-8). En ellas, las fórmulas de los sustratos y de los reactivos fueron incluidas en diferentes posiciones para compensar las posibles diferencias debidas su orden de presentación.

Cuadro VI-8. Actividad presentada a los alumnos y demanda cognitiva de las tareas.

	Enunciado presentado a los alumnos.				Demanda cognitiva
Tarea 5	Escriba la(s) fórmula(s) y el(los) nombre(s) del (de los) producto(s) de las siguientes reacciones:				Resolución algorítmica (nivel 1)
	Anisol + mezcla sulfonítrica	Anisol + Cloro / Tricloruro de aluminio	Acetofenona + mezcla sulfonítrica	Acetofenona + Cloro / Tricloruro de aluminio	
Tarea 6	Formule detalladamente el mecanismo de la reacción.				Transferencia de conocimientos a situaciones nuevas (nivel 3)

¹² En este y en los estudios siguientes la demanda cognitiva fue clasificada en función de los niveles definidos por Rossi, Lorenzo y Polo (2005) que fueron utilizados también en el análisis de las preguntas evaluativas realizadas por los docentes en clase (Capítulo IV, p. 192).

Tarea 7	Justifique la reactividad del sustrato de la reacción con respecto al benceno para la misma reacción.	Capacidad de análisis y elaboración de juicios (nivel 4)
---------	---	--

Procedimiento: Todos los participantes fueron asignados aleatoriamente en uno de los cuatro grupos creados según la combinación de las variables independientes (Cuadro VI-9).

Cuadro VI-9. Conformación de los grupos del Estudio IV.

		Sustrato	
		Acetofenona	Anisol
Ejemplo de SEA	Cloración	58	57
	Nitración	56	58

Diseño y análisis de datos: Se realizó un diseño experimental intersujetos para las variables independientes. Cada una poseía dos niveles:

- Sustrato:
 - Acetofenona: desactivante orientador *m*-
 - Anisol: activante orientador *o*-, *p*-
- Ejemplo de SEA:
 - Cloración
 - Nitración

Se analizó la dependencia en la forma de responder con respecto a estas variables. Para hacerlo se clasificaron las respuestas dentro de cinco categorías nominales: bien, incompleta (la respuesta era correcta pero algo estuvo ausente), regular (en la respuesta existieron aspectos correctos e incorrectos), mal y no contesta. Además, se categorizaron los errores y se analizó la dependencia de las variables independientes tanto en el tipo de error como en la cantidad de errores realizados.

Para las categorías cualitativas (forma de respuesta y tipo de errores) se utilizó el test Chi cuadrado de Pearson (prueba de independencia entre variables) y como método multivariable, el análisis de correspondencia. En el caso del número de errores se

empleó el test Wilcoxon (valor W) o de Kruskal-Wallis (valor H) para evaluar la diferencia de medianas entre dos o más grupos, respectivamente. Para los cálculos de parámetros estadísticos se utilizó el programa Infostat.

ii. Resultados y discusión.

1. Tarea 5: Predicción de productos de una SEA.

La mayoría de las respuestas a la tarea 5, en la que se pedía predecir los productos principales de diferentes sustituciones electrofílicas, fueron correctas (Figura VI-28), y no existió una asociación significativa entre la calificación de las respuestas y las variables independientes ($\chi^2_{(12)}$: 12,29, $p > 0,05$).

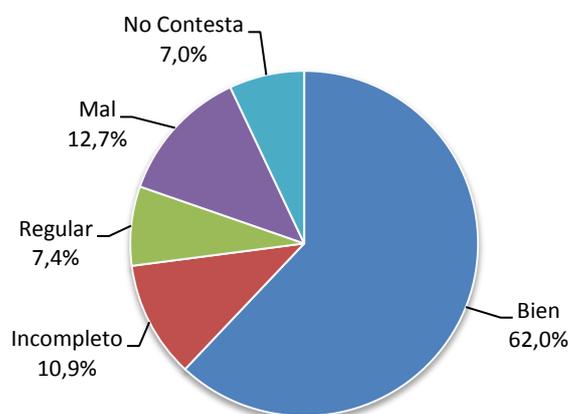


Figura VI-28. Respuestas a la Tarea 5.

Sin embargo, se estableció una asociación con el sistema de nomenclatura utilizado ($\chi^2_{(3)}$: 15,10, $p < 0,05$). Si bien el sistema tradicional fue el más empleado en todos los casos, el mayor porcentaje se presentó en las respuestas correctas (Figura VI-29). En tanto, la nomenclatura IUPAC fue principalmente empleada para nombrar los productos del anisol ($\chi^2_{(3)}$: 32,54, $p < 0,0001$), ya sea frente a la cloración como a la nitración (38,7% y 58,1% de las respuestas en las que se empleó el sistema IUPAC para nombrar los productos respectivamente). Esto podría deberse a una mayor facilidad al reconocer y nombrar el grupo metoxilo.

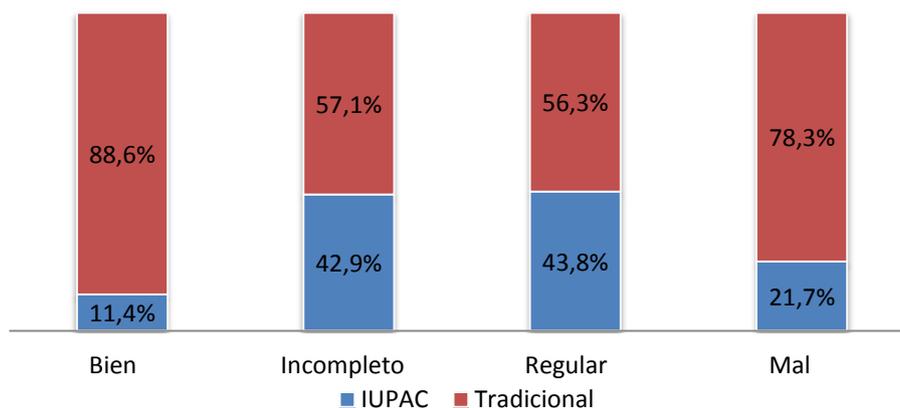


Figura VI-29. Uso de los sistemas de nomenclatura.

Cuando en las respuestas se obvió algún aspecto, generalmente se trató del nombre de los productos (72,7% de los aspectos ausentes), principalmente para los derivados de la acetofenona (66,7%). Además, existió una asociación significativa entre los aspectos que no fueron incluidos en las respuestas y las variables independientes ($\chi^2_{(3)}$: 11,71, $p < 0,05$). Se omitieron principalmente los nombres de los productos derivados de la acetofenona (66,7% de las respuestas en las que no se incluyeron los nombres de los productos). En forma coincidente con lo observado al analizar el tipo de nomenclatura empleado, este resultado podría estar indicando que para los alumnos es más difícil nombrar a este tipo de compuestos que a los derivados del anisol.

En la mayoría de los casos sólo se cometió un error (87,2% de las respuestas que presentaban errores) y nunca existieron más de dos, sin presentarse diferencias significativas ni en el número (H : 0,67, $p > 0,05$, mediana: 1 para todos los casos), ni en la calidad ($\chi^2_{(18)}$: 19,05, $p < 0,05$). El 61,5% de los errores estuvieron relacionados con la formulación del producto (Figura VI-30), y principalmente se predijo mal la orientación en la que se une el nuevo sustituyente (68,8% de los errores en las fórmulas de los productos). En menor medida se asignaron nombres incorrectos a los productos (38,5% del total de errores cometidos).

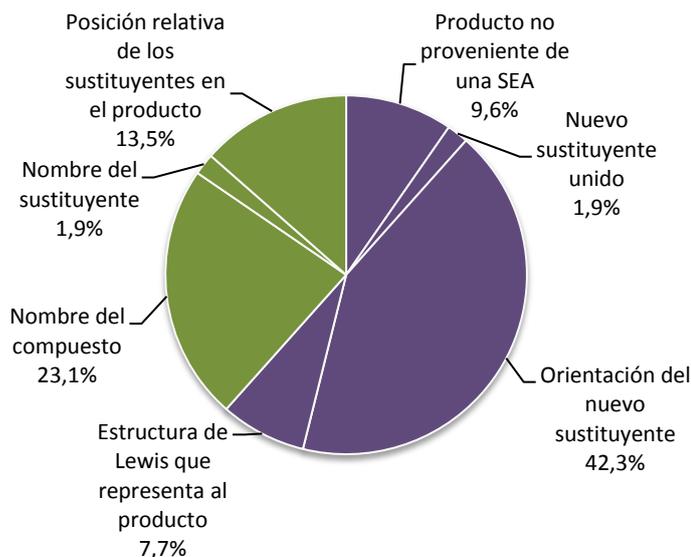


Figura VI-30. Porcentaje de los errores cometidos por los alumnos en la Tarea 4 (se diferencian los errores cometidos en la formulación de los correspondientes al nombre del producto).

Resumiendo, la gran mayoría de los estudiantes no tuvieron dificultades para realizar la resolución algorítmica del ejercicio independientemente del sustrato y del ejemplo de sustitución electrofílica aromática presentados. Sin embargo persisten algunos obstáculos referidos a la nomenclatura, tópico requerido en asignaturas del ciclo superior de Farmacia, por ejemplo Química Medicinal. Los errores se presentaron en la predicción del producto mayoritario, confundiéndose en la orientación independientemente del sustrato del cual se parta y del ejemplo de sustitución electrofílica aromática.

2. Tarea 6: Planteo del mecanismo de reacción.

Frente a una Tarea 6 que implicaba la transferencia de conocimientos a situaciones nuevas la mayoría de los alumnos respondió en forma incorrecta (78,2% de las respuestas fueron calificadas como incompletas, regular o mal, Figura VI-31). Tampoco en este caso se asoció significativamente la calificación de las respuestas y las variables independientes ($\chi^2_{(12)}: 18,39, p > 0,05$).

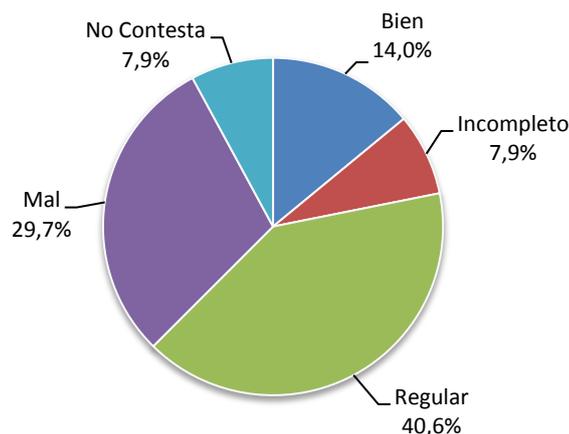


Figura VI-31. Respuestas a la Tarea 6.

Al analizar las respuestas de forma discriminada pudo observarse que los estudiantes se desempeñaron mejor frente la generación del electrófilo que frente al mecanismo de sustitución propiamente dicho (Figura VI-32, $\chi^2_{(16)}$: 63,77, $p < 0,0001$). Además, el 59,2% plantearon correctamente el mecanismo conjuntamente con la generación del electrófilo y la mayoría (68,9%) de las respuestas totalmente incorrectas sobre el mecanismo estuvieron dadas por alumnos que no respondieron o lo hicieron también incorrectamente al enfrentarse a la generación del electrófilo.

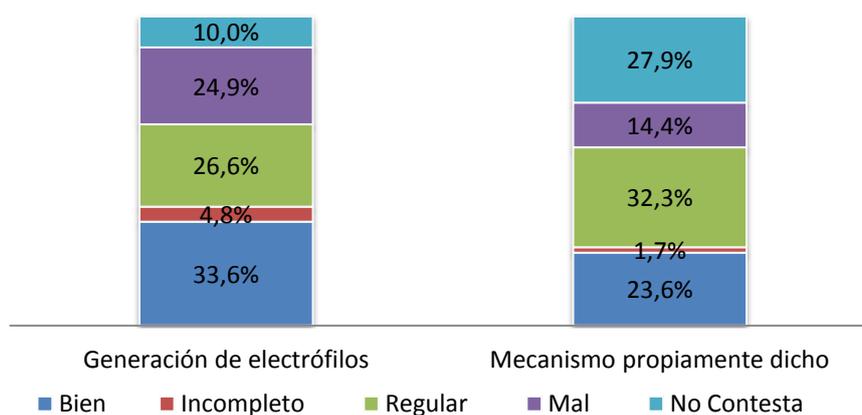


Figura VI-32. Calificación de las respuestas sobre la generación de los electrófilos y el mecanismo propiamente dicho.

En cuanto al electrófilo, se constató una mayor frecuencia de respuestas incorrectas en la generación del cloronio que en la del ion nitronio ($\chi^2_{(4)}$: 10,91, $p < 0,05$, Figura VI-33).

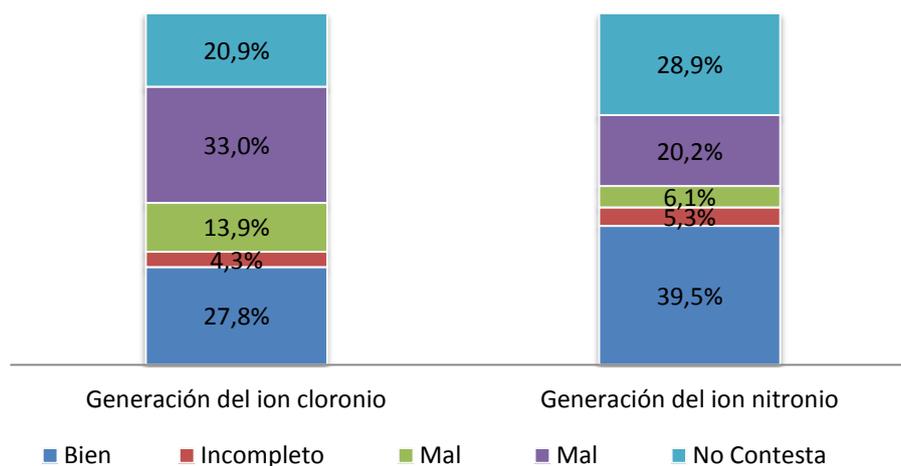


Figura VI-33. Calificación de las respuestas sobre generación del electrófilo.

Acerca del mecanismo de sustitución electrofílica aromática propiamente dicho no existió una diferencia significativa en la forma en que respondieron en función del sustrato reaccionante ($\chi^2_{(4)}$: 5,25, $p < 0,05$). Sin embargo, se evidenció una mayor cantidad de errores en las sustituciones sobre el anisol que sobre la acetofenona (\bar{x}_{anisol} : 1,67, $\bar{x}_{\text{acetofenona}}$: 1,09, mediana_{anisol}: 1, mediana_{acetofenona}: 1, W: 14457,00, $p < 0,05$, Figura VI-34).

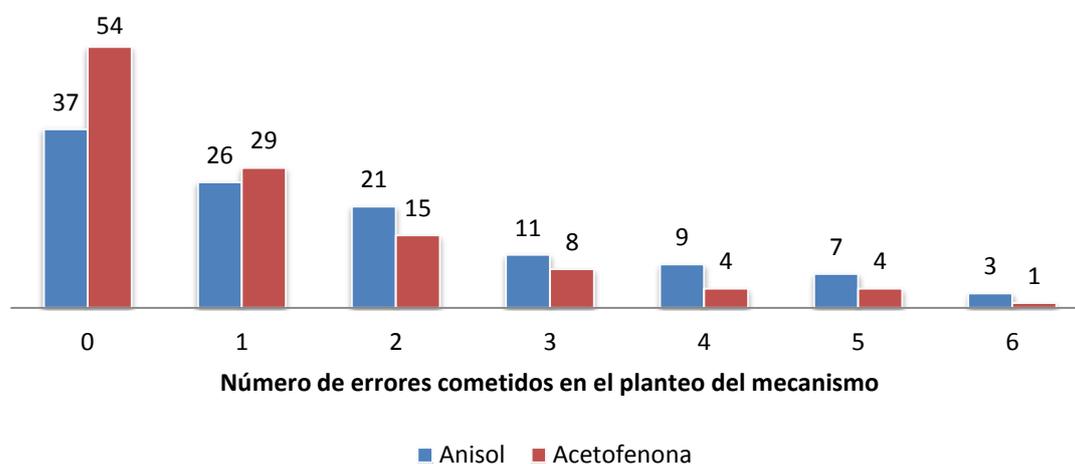


Figura VI-34. Histograma de frecuencias del número de errores en el mecanismo de la SEA, en función del sustrato.

En la Figura VI-35 se presenta una clasificación de los errores teniendo en cuenta el aspecto involucrado y el porcentaje de aparición.

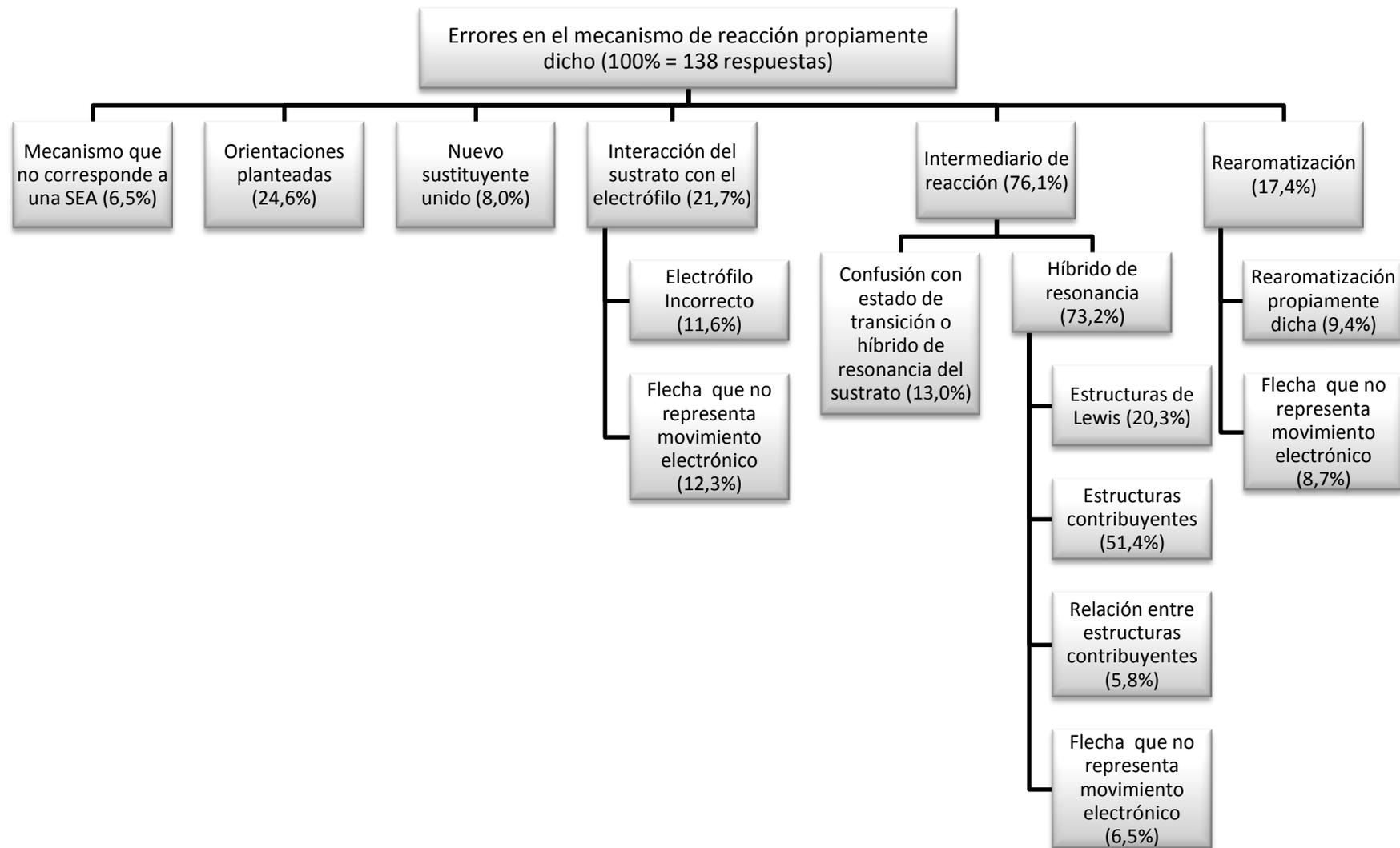


Figura VI-35. Clasificación de los errores en el mecanismo de reacción (Porcentaje de ocurrencia).

La mayor frecuencia de equivocaciones se presentó en la escritura del intermediario de reacción y específicamente en las estructuras contribuyentes planteadas para el híbrido de resonancia, seguida por los errores en las orientaciones en las que se representó la unión del nuevo sustituyente ya sea al anisol o a la acetofenona con la consiguiente formación de un producto mayoritario. En ambos casos existió una asociación con el sustrato asignado en la tarea y también en ambos casos fue significativamente mayor para el caso del anisol (CuadroVI-10).

Cuadro VI-10. Frecuencias absolutas de los errores más frecuentes en función del sustrato de la reacción.

Errores en:	Sustrato		$\chi^2_{(1)}$	p
	Anisol	Acetofenona		
Estructuras contribuyentes	50	21	11,85	< 0,05
Orientaciones planteadas	25	9	7,53	< 0,05

Cada tipo de error fue a su vez clasificado en diferentes subtipos. En el caso de las estructuras contribuyentes existieron incorrecciones por defecto, ya sea por no presentar al intermediario como un híbrido de resonancia (C1, 23,9%) o por la ausencia de alguna de las estructuras resonantes (C3, 26,8%), como por exceso, incluyendo estructuras muy poco contribuyentes, repitiendo estructuras o incluyendo como estructuras resonantes al sustrato o al producto (C4, 22,5%), o por incurrir en ambos errores (C3 y C4, 5,6%), o también porque alguna o todas las estructuras representadas no poseían coherencia (C2, 26,8%). En cuanto a los errores en las orientaciones de los mecanismos también existieron respuestas erróneas por defecto, es decir, en las que no se incluía alguna de las orientaciones en las que se obtiene un producto mayoritario (O1, 32,4%), o por exceso, planteando en el mecanismo todas las orientaciones posibles en las que se puede unir un nuevo sustituyente (O2, 26,5%) o por último, existieron casos en los que la orientación planteada no se obtiene el producto mayoritario (O3, 41,2%).

También en estos dos casos, se asoció la presencia de los subtipos de errores con el sustrato de partida. En el mecanismo del anisol, no se planteó una de las orientaciones en las que se obtiene un producto mayoritario (O1, 44,0%, $\chi^2_{(2)}$: 6,07, p < 0,05), ni se representaron todas las estructuras contribuyentes en el híbrido de resonancia,

faltando generalmente la más contribuyente (89,5% de los casos en que no se planteó alguna de las estructuras, $\chi^2_{(4)}$: 11,12, $p < 0,05$). Además, como puede verse en el gráfico del análisis de correspondencia (Figura VI-37, C2) se relacionó con la incoherencia de alguna o todas las estructuras planteadas en el híbrido de resonancia.

Para la acetofenona los errores se debieron principalmente al planteo del mecanismo para una orientación incorrecta (O3, 55,6% de los errores en las orientaciones). Además, se observó que en las estructuras contribuyentes el mayor porcentaje de errores estuvo en el planteamiento de estructuras adicionales (C4), o por no representar al intermediario como un híbrido de resonancia (C1, Figura VI-36).

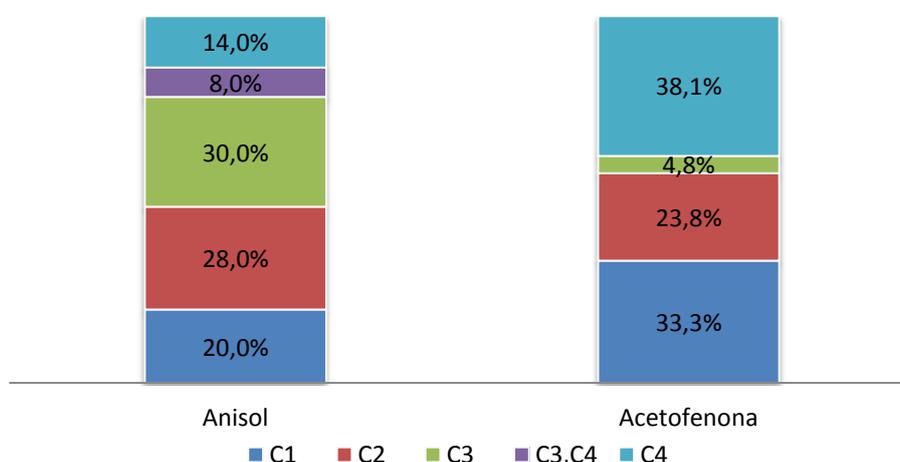


Figura VI-36. Porcentaje de errores observados en las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia intermediario en función del sustrato reaccionante.

Los otros tipos de errores no se asociaron significativamente con la variable independiente sustrato (En todos los casos $\chi^2_{(1)} \leq 2$, $p > 0,05$). Entre ellos, es de destacar el alto porcentaje de respuestas en las que las estructuras de Lewis resultaron incorrectas. Mayormente, las equivocaciones estuvieron en las cargas asignadas a los átomos (52,3% de los errores en las estructuras de Lewis). Conjuntamente en el 33,9% de los casos en que las estructuras de Lewis presentaron errores en la posición de los dobles enlaces. En ambos casos, no fueron respetadas las valencias del carbono ni de los heteroátomos. Otro error que se presentó en las estructuras de Lewis correspondió, en el 9,2% de los casos al uso de una circunferencia con línea completa en lugar de los dobles enlaces.

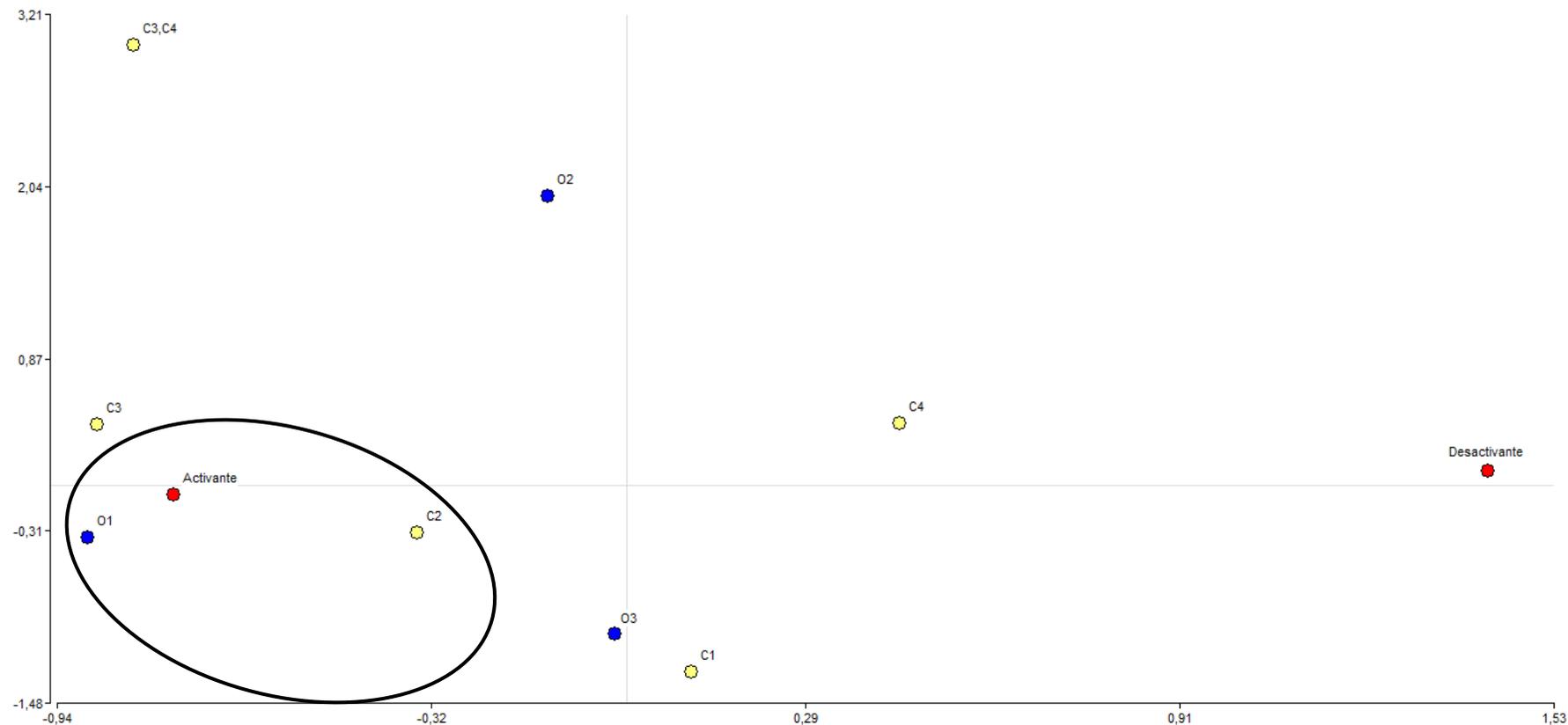


Figura VI-37. Análisis de correspondencia de los errores en la orientación planteada y las estructuras contribuyentes en función del sustrato (O1: no se plantean todas las orientaciones, O2: se plantean todas las orientaciones, O3: las orientaciones planteadas no se corresponden con el producto mayoritario, C1: el intermediario no se plantea como un híbrido de resonancia, C2: las estructuras contribuyentes no son coherentes, C3: no se representan todas las estructuras contribuyentes, C4: se incluyen más estructuras contribuyentes).

Por lo tanto, en este estudio también se corrobora que muchos de los problemas en el planteamiento de las diferentes estructuras contribuyentes del híbrido de resonancia radican en la escritura de las estructuras de Lewis. De hecho existió una asociación significativa entre los dos tipos de errores ($\chi^2_{(4)}: 11,12, p < 0,05$). El 88,2% de los casos en que se representaron estructuras contribuyentes incoherentes (C2) se debieron a errores tanto en las cargas asignadas como la posición de los dobles enlaces. Además en el 85,7% de los casos que se presentó C2 se pudo inferir alguna lógica subyacente, ya que se plantearon (Figura VI-38):

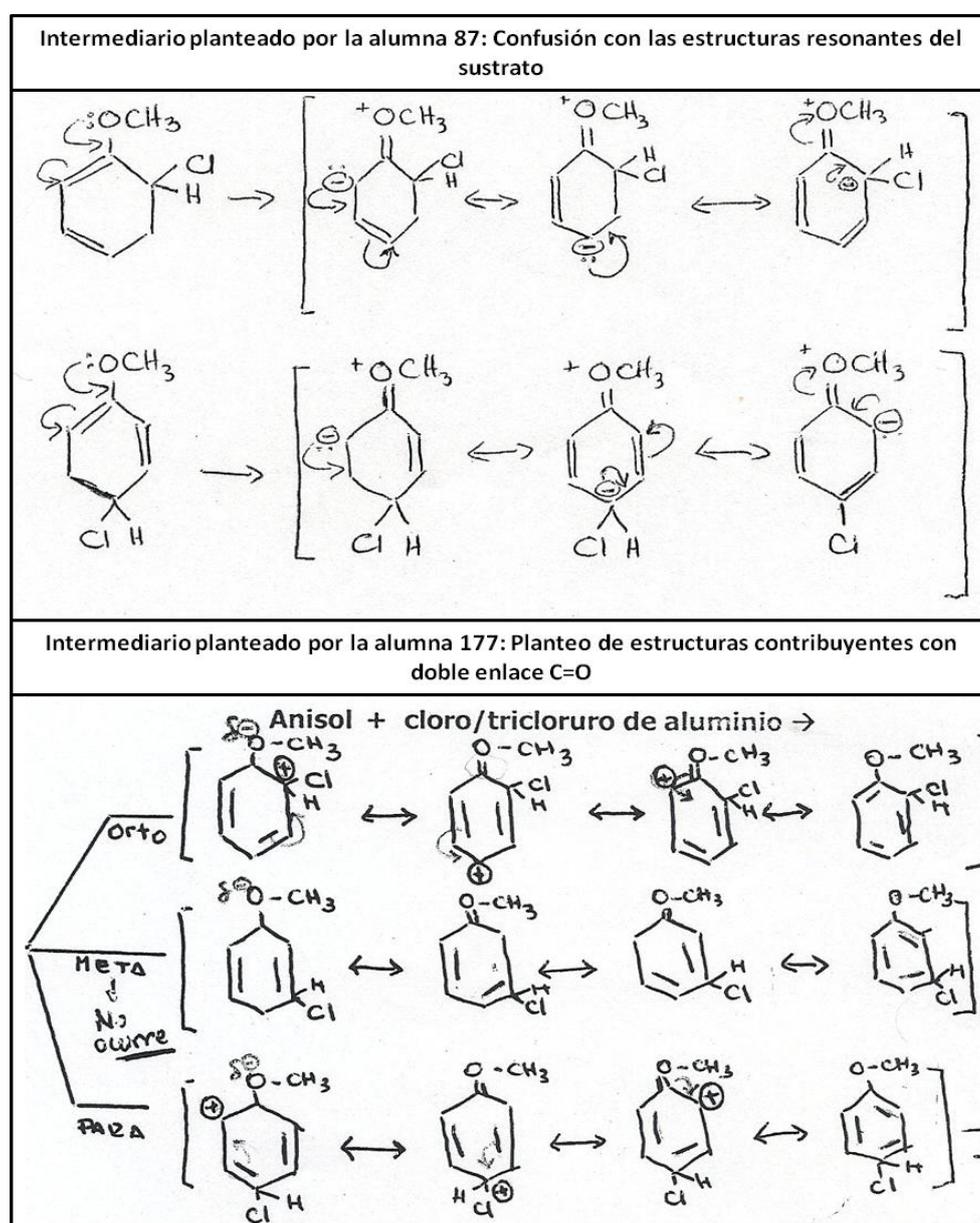


Figura VI-38. Ejemplos de casos en los que se constató alguna lógica subyacente a las estructuras contribuyentes incoherentes.

- Estructuras contribuyentes en la que se deslocalizaba una carga negativa, como si lo que estuvieran planteado realmente fuera la descripción como híbrido de resonancia del propio sustrato.
- Una o más fórmulas pertenecientes al híbrido de resonancia existía un doble enlace entre carbono y oxígeno, aunque las cargas y la posición de los dobles enlaces estuvieran equivocados.

Este estudio, también aportó evidencia a los argumentos que indican que los alumnos no utilizan como amplificador cognitivo las flechas de movimientos electrónicos. Si bien los errores fueron poco frecuentes, en muchos de los casos las flechas directamente no fueron empleadas. Por ejemplo, la interacción entre el sistema de electrones π del sustrato y el electrófilo no fue señalada en el 61,5% de las respuestas, y solamente en el 25,1% de los intermediarios se usaron flechas de movimiento electrónico. Tampoco existió asociación significativa entre la forma en que se respondió (bien, mal o regular) y su empleo ($\chi^2_{(2)}$: 1,20, $p > 0,05$).

Sintetizando, dentro de la Tarea 6 el aspecto que resultó ser más dificultoso fue el planteo del mecanismo propiamente dicho y principalmente el híbrido de resonancia. En general esto fue más problemático para los alumnos que debieron plantear la nitración o la cloración sobre el anisol. Para un experto, las dos orientaciones posibles para el anisol son equivalentes y no representan un obstáculo para el planteo del intermediario. En cambio, para los alumnos esto genera una sobrecarga en la memoria de trabajo lo que se evidencia tanto en el número de errores cometidos como en la calidad de los mismos. Es así que los intermediarios resultantes de la reacción del anisol fueron más frecuentemente representados sin incluir la estructura más contribuyente o comprendiendo alguna o todas las estructuras planteadas sin lógica debido a la asignación errónea de cargas y/o por equivocaciones en la disposición de los dobles enlaces. Además, en ningún caso, el uso de las flechas de movimiento de electrones resultó en una disminución de la demanda cognitiva de la tarea.

3. Tarea 7: Justificación de la reactividad del sustrato.

La tarea 7 solicitaba una comparación entre dos compuestos aromáticos con diferente reactividad frente a una reacción SEA para lo cual era necesario un nivel de procesamiento cognitivo más alto.

En este caso, las respuestas fueron mayormente incorrectas (71,2% de las respuestas eran incompletas, regular o mal, Figura VI-39) y tampoco en este caso existió una asociación significativa entre la forma en que se respondió y la variable independiente sustrato ($\chi^2_{(4)}$: 5,66, $p > 0,05$), lo que significa que el nivel de dificultad fue alto para ambos ejemplos seleccionados como sustrato.

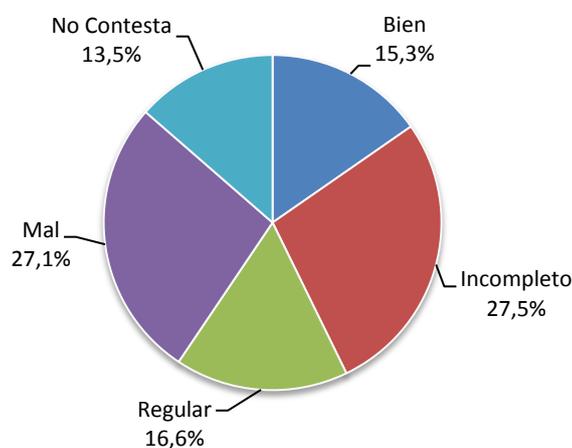


Figura VI-39. Respuestas a la Tarea 7.

En la mayoría de las respuestas se consideró el análisis del sustrato (74,5%) y en menor medida, el del intermediario de reacción (17,7%) y en el 6,8% de los casos se justificó la reactividad teniendo en cuenta ambos aspectos. En un muy bajo porcentaje (1,0%) se analizaron erróneamente a los productos para justificar la diferente reactividad de los sustratos con respecto al benceno. Asimismo, no se asoció significativamente el aspecto analizado (sustrato o intermediario) con la forma en que se respondió (bien, incompleta, regular, mal o no contesta, $\chi^2_{(9)}$: 14,47, $p > 0,05$). Tampoco se relacionó el aspecto considerado para la justificación y el sustrato asignado en la tarea ($\chi^2_{(3)}$: 7,66, $p > 0,05$).

Con respecto al uso del lenguaje químico, el 12,0% de las respuestas incluyó sólo fórmulas, el 67,2% fórmulas y texto y el 20,8% sólo texto. Si bien en el 91,7% de las

respuestas se planteó la comparación de la reactividad, la mayoría lo hizo de forma verbal y sólo en el 32,8% se utilizaron fórmulas. Además, no existieron diferencias significativas en cuanto al uso de fórmulas en función del sustrato analizado ($\chi^2_{(2)}$: 3,08, $p > 0,05$).

Se reconocieron dos formas de proceder en las respuestas.

- 1) A partir de la conclusión se desarrollan las causas que la justifican (59,6%),
- 2) Se arriba a la conclusión a partir del análisis inicial de las causas (40,4%).

Esta forma de proceder fue independiente del sustrato ($\chi^2_{(1)}$: 1,96, $p > 0,05$) y no afectó calificación obtenida ($\chi^2_{(3)}$: 1,07, $p > 0,05$).

En el 49,5% de las respuestas con error, los mismos se relacionaron principalmente con no poder discernir conceptualmente el sustrato del intermediario (60,0% de los errores de este tipo). Entre los criterios empleados para justificar la reactividad aparecieron:

- El análisis de la estabilización por resonancia del sustrato (Figura VI-40, 26,7%).

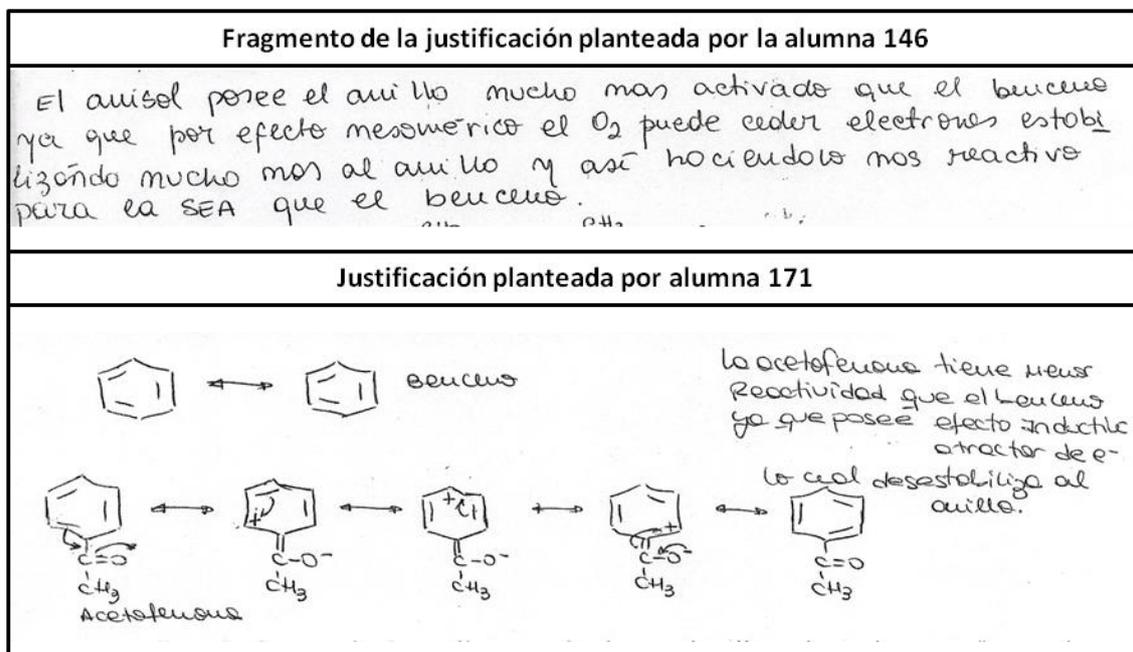


Figura VI-40. Confusión entre la estabilización del sustrato y el intermediario debido la resonancia.

- El número de estructuras contribuyentes del híbrido de resonancia del sustrato (Figura VI-41, 20,0%).

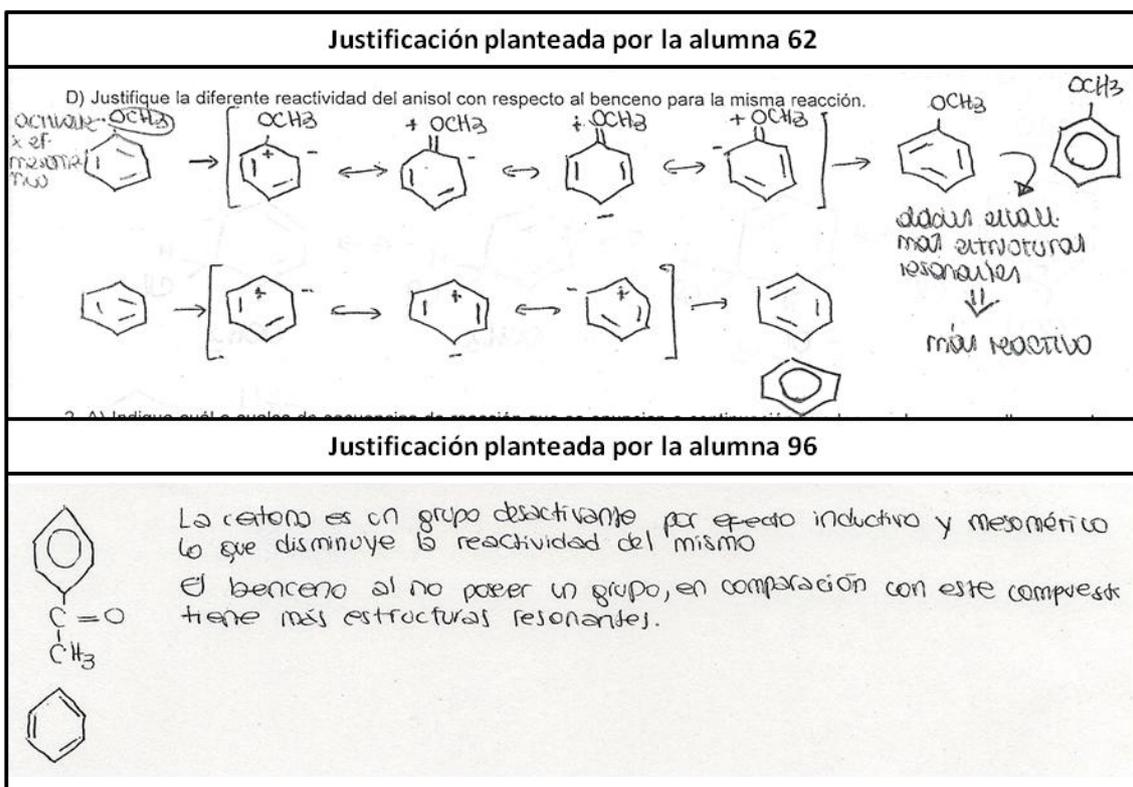


Figura VI-41. Relación errónea entre el número de estructuras contribuyentes, la estabilidad del sustrato y su reactividad.

- Cumplimiento de la regla del octeto para el átomo de oxígeno en el análisis de la contribución de las estructuras canónicas para el caso del anisol (Figura VI-42, 13,3%).

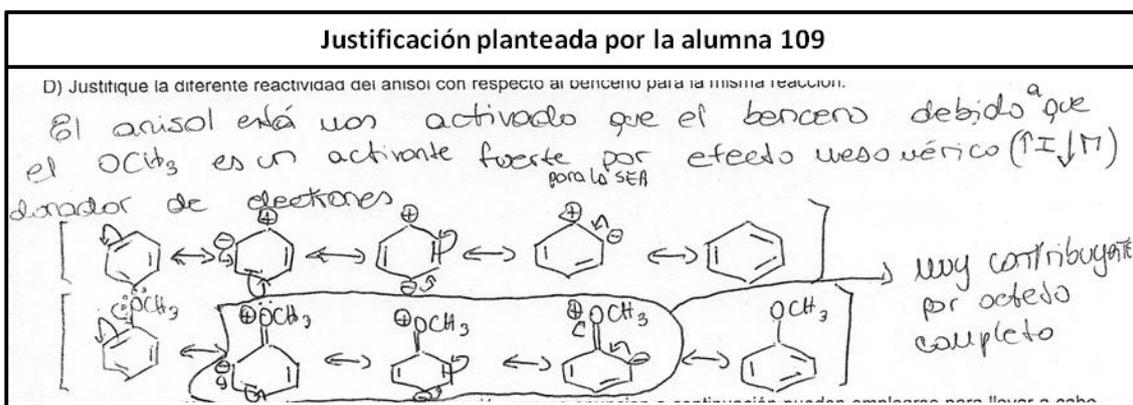


Figura VI-42. Confusión en la estabilidad de las estructuras contribuyentes.

Estos aspectos hubieran resultado acertados para justificar la reactividad en base al análisis del intermediario de reacción, lo que evidencia un conocimiento incompleto, probablemente aún en construcción, en los casos analizados.

La segunda equivocación en orden de frecuencia (25,3%) se presentó en los híbridos de resonancia especialmente debido a errores en las cargas asignadas a los elementos (Figura VI-43, 73,9% de los errores de este tipo).

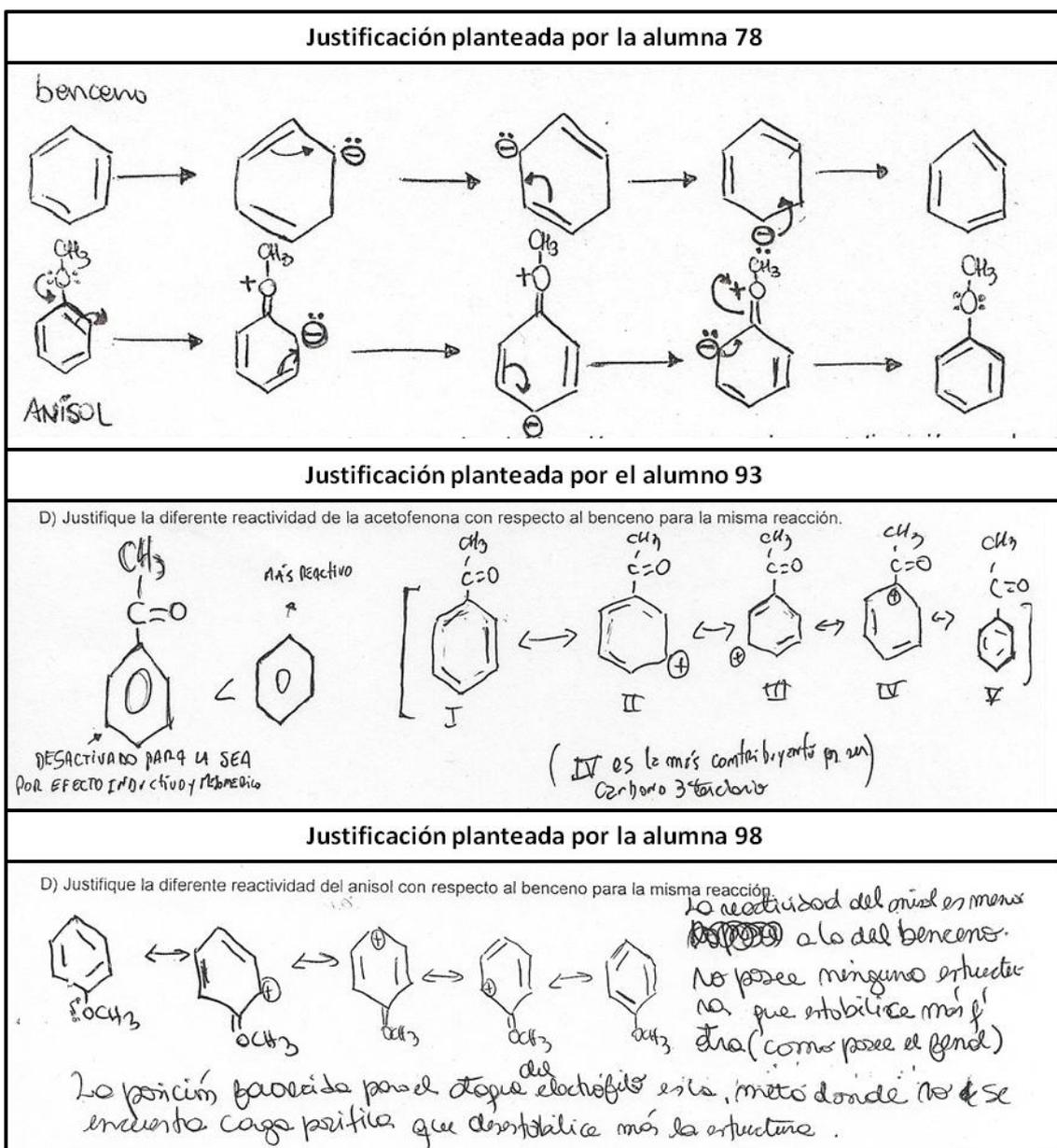


Figura VI-43. Errores en la asignación de cargas en las estructuras contribuyentes.

Otros errores menos frecuentes consistieron en: considerar mal o no tener en cuenta a los efectos mesoméricos y/o inductivos (7,5%), no representar en fórmulas lo que se sostiene en palabras (4,4%), considerar mal el tipo de reacción (3,3%), justificar una afirmación errónea sobre la reactividad (por ejemplo justificar que la acetofenona está activada con respecto al benceno o el anisol desactivado, 3,3%), no utilizar un mismo criterio para la comparación (3,3%), comparar con el mecanismo planteado con equivocaciones previamente en la tarea 6 (2,2%), escribir derivados de ciclohexanos en lugar de derivados del benceno (2,2%) o analizar al sustituyente por separado y no al sustrato en su conjunto (1,1%).

En síntesis, frente a la tarea de mayor demanda cognitiva los alumnos cometieron un número importante de errores en sus respuestas porque no lograron aplicar sus conocimientos sobre la reactividad de los compuestos aromáticos a los ejemplos concretos presentados y en menor medida, por algunas fallas en sus conocimientos previos, por ejemplo en el planteo de estructuras de Lewis o el cálculo de la carga formal.

4. Tareas 5, 6 y 7.

Cuanto mayor fue la demanda cognitiva de las tareas, el desempeño de los estudiantes fue más pobre. El análisis de correspondencia reveló que realizar un análisis comparativo que justifique la diferencia de reactividad entre dos compuestos está asociado con el conocimiento del planteo del intermediario del mecanismo de la reacción, aunque no necesariamente de la generación del electrófilo. Por otro lado, el hecho de que pudieran predecir los productos mayoritarios no estuvo asociado con un correcto planteo del mecanismo de reacción ni con un buen análisis de la reactividad, es decir parece estar vinculado a un aprendizaje memorístico (Figura VI-44).

El hecho de que la tarea resolución algorítmica haya sido contestada en forma correcta por la mayoría de los alumnos y que los errores cometidos en las tareas de mayor demanda cognitiva estuvieran relacionados con no poder aplicar los conocimientos estaría evidenciando aprendizajes incompletos o parciales sobre el tema. Particularmente en el caso del anisol se presentaron un mayor número de errores debidas a la orientación y al planteo de las estructuras de resonancia, lo que estaría

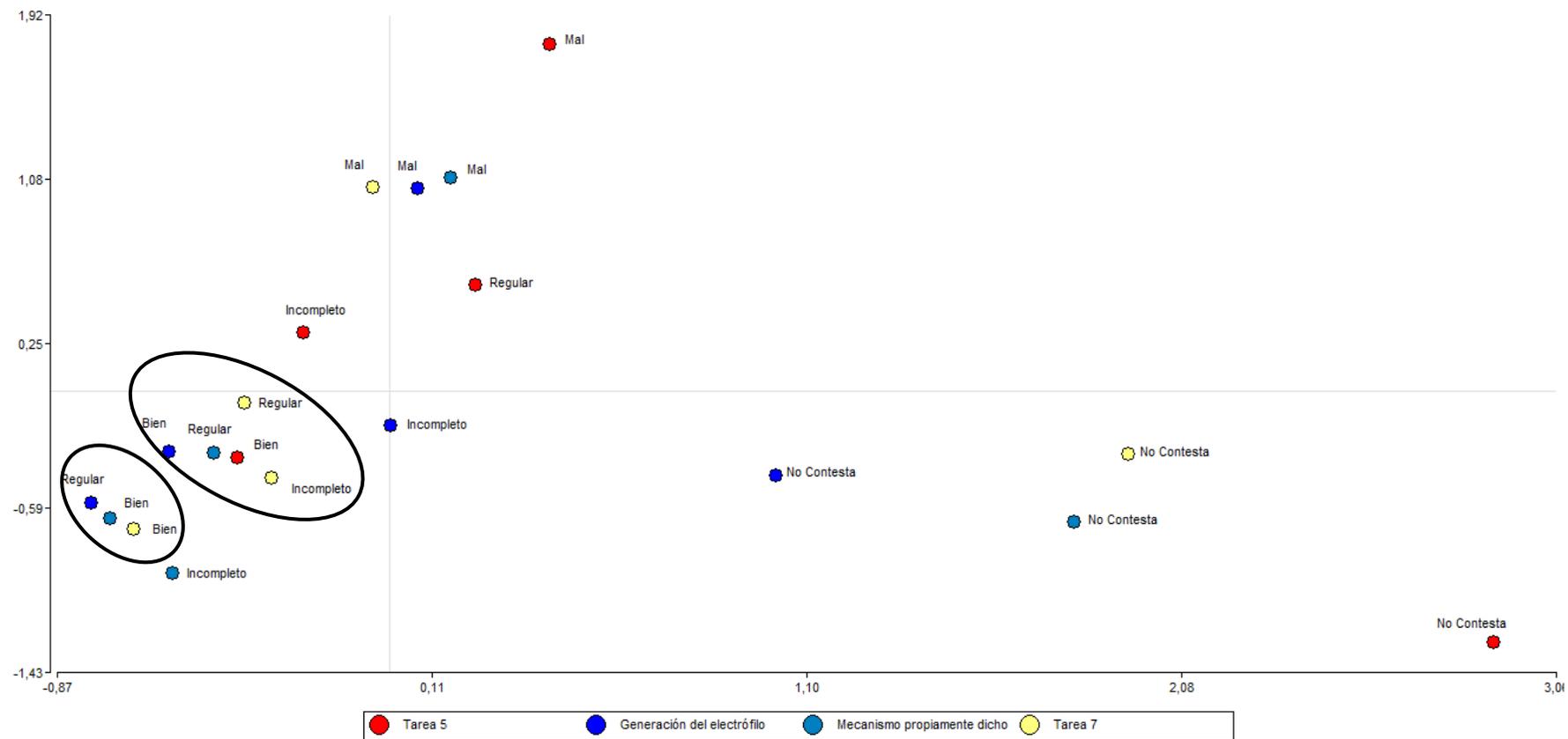


Figura VI-44. Análisis de correspondencia de la calificación de las diferentes tareas del estudio IV.

proporcionando un alerta sobre la mayor dificultad de los compuestos orientadores *orto* y *para* con respecto a los orientadores *meta*, sobre todo a la hora de diseñar las evaluaciones del tema. Sin embargo, no se puede afirmar estrictamente que un mecanismo sea más difícil que otro ya que no existieron diferencias significativas en la calificación de las preguntas de todas las tareas en función del sustrato. Por lo tanto, a lo mejor solamente se trata de un indicio de la sobrecarga de la memoria de trabajo por tener que plantear el híbrido de resonancia en más de una orientación.

b. Estudio V: Tareas de alta demanda cognitiva y diseño intrasujeto.

i. Metodología.

Tareas: Para profundizar en el análisis de las dificultades que conlleva el planteo del intermediario de la sustitución electrofílica aromáticas evidenciadas en el estudio anterior se diseñaron tres tareas que implicaran una alta demanda cognitiva (nivel 5 de demanda cognitiva, Cuadro VI-11). En función de los resultados obtenidos en el Estudio IV se limitó el planteo del intermediario a la orientación *p*-, para sustratos orientadores *o*- y *p*-, o *m*-. De esta manera, la demanda cognitiva sería ligeramente mayor para representar los intermediarios a partir de los orientadores *m*- (tarea 8). Además, se evaluó el desempeño de los estudiantes para distinguir entre sustratos orientadores *o*-, *p*- y *m*-, prediciendo los productos de reacción (tarea 9) y ejemplificándolos (tarea 10) a partir de fórmulas genéricas. Las fórmulas fueron incluidas en diferentes posiciones para compensar las posibles diferencias debidas al orden de presentación. Además, al igual que el estudio anterior, el diseño se realizó en conjunto con la docente encargada de la comisión.

Participantes: La muestra estuvo compuesta por 70 alumnos voluntarios (51 mujeres y 19 varones) que cursaban Química Orgánica IA plan 1987 durante el año 2008 y pertenecían a un grupo de clase completo.

Diseño y análisis de datos: Se realizó un diseño experimental intrasujeto para la variable independiente (sustrato). Al igual que en el estudio anterior, se clasificaron las respuestas en de cinco niveles nominales: bien, incompleta, regular, mal y no contesta.

Se analizó la dependencia entre el nivel de respuesta y el número y tipo de errores cometidos en función del sustrato.

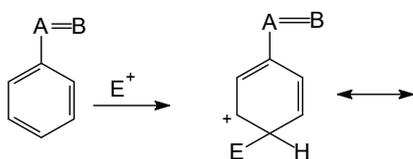
Para las categorías cualitativas (categoría de respuesta y tipo de errores) se utilizó el test Chi cuadrado de Pearson (prueba de independencia entre variables) y en el caso del número de errores se empleó la prueba Wilcoxon para observaciones apareadas (diferencia de medianas, valor Z). Para el análisis de variables múltiples cualitativas se utilizó el análisis de correspondencia. En todos los casos, el cálculo de parámetros estadísticos se realizó con el programa Infostat.

Cuadro VI-11. Actividad presentada a los alumnos.

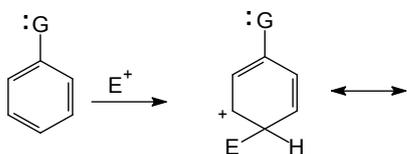
Tarea 8

Las siguientes estructuras representan dos compuestos generales I y II que son sometidos a una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática con un electrófilo E. Se indica también una de las estructuras probables del intermediario correspondiente al ataque en posición *para*. Analice detenidamente las fórmulas y complete con las estructuras contribuyentes de cada uno de los intermediarios.

Compuesto I (B es un elemento electronegativo)



Compuesto II



Tarea 9

Formule los productos de reacción principales que esperaría de la reacción de los compuestos I y II con un electrófilo E.

Tarea 10

Formule y nombre dos ejemplos de compuestos posibles que correspondan a las estructuras generales I y II.

ii. Resultados y discusión.

1. Tarea 8: Planteo del intermediario de reacción a partir de fórmulas genéricas.

Para ambos ejemplos de sustrato, las respuestas correctas fueron de alrededor del 35% (Figura VI-45). Sin embargo, el nivel de respuesta estuvo significativamente asociada a la variable independiente ($\chi^2_{(4)}$: 21,67, $p < 0,05$), siendo mayor el número de respuestas clasificadas como mal en el caso del orientador m^- , mientras que frente al orientador o^- , p^- , las respuestas incorrectas fueron a expensas de las clasificadas como regular.

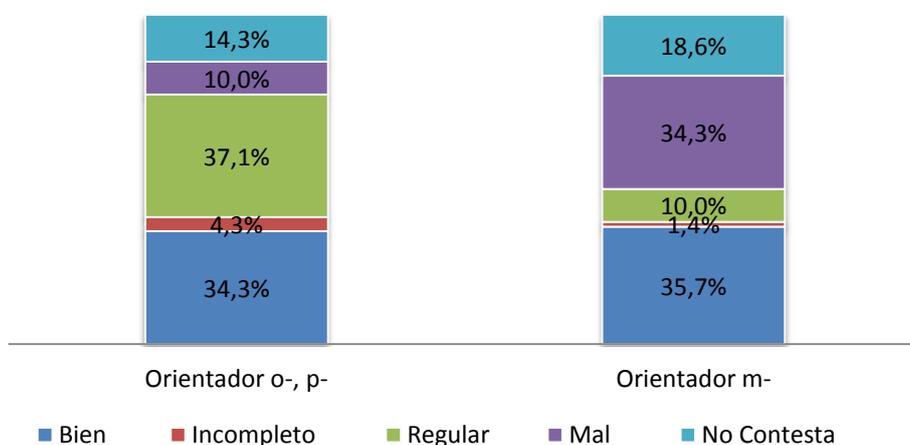


Figura VI-45. Calificación de las respuestas en función del sustrato.

Solamente el 15,7% de los estudiantes planteó correctamente ambos híbridos de resonancia. Aparte, los que plantearon correctamente el intermediario para el orientador m^- en ningún caso dieron una respuesta que fuera clasificada como mal al representar el intermediario para el orientador o^- , p^- . No obstante, pudo observarse lo contrario, es decir respuestas correctas para el orientador o^- , p^- y que fueran clasificadas como mal para el intermediario surgido del orientador m^- . Además, en el 10 % de las respuestas se representaron ambos intermediarios de manera incorrecta.

No se encontró una diferencia significativa en el número de errores para ambos ejemplos (mediana=1; Z: 0,48, $p > 0,05$) aunque la distribución de frecuencias se relacionó significativamente con el tipo de sustrato ($\chi^2_{(4)}$: 16,37, $p < 0,05$, Figura VI-46).

También, es importante señalar que en el 62,8% (44 de 70) de los casos analizados se cometió al menos un error.

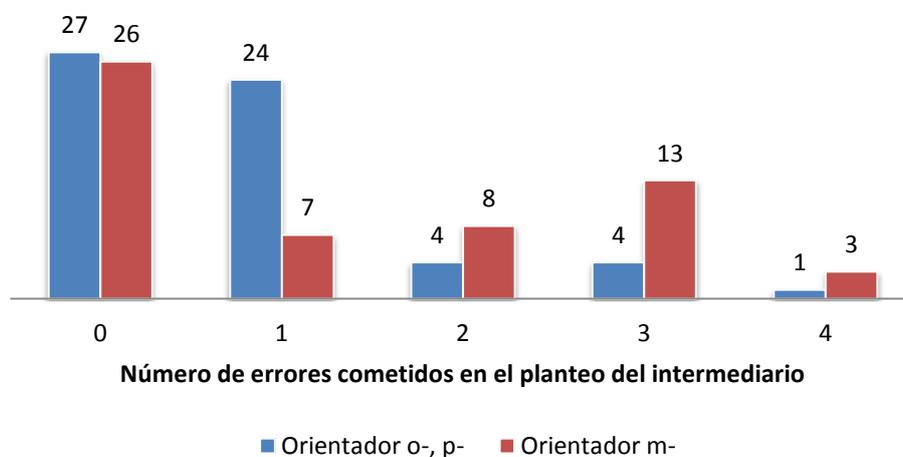


Figura VI-46. Histograma de frecuencias del número de errores incurridos en la representación del intermediario según el sustrato.

Los resultados mostraron que el planteo del intermediario de la reacción de un electrófilo con un derivado del benceno fue ligeramente más fácil cuando el orientador es *o*-, *p*- que cuando es *m*-. Tal como se esperaba, al representar solamente el intermediario en la orientación *p*- aumentó la dificultad del planteo del intermediario a partir de un orientador *m*-.

Al igual que en el estudio anterior, el tipo de error más frecuente en el intermediario estuvo relacionado con las estructuras contribuyentes al híbrido (65,9% de las respuestas en que cometió algún error y en el 34,1% de dichas respuestas las equivocaciones se presentaron en los dos híbridos de resonancia). El 68,8% de los estudiantes que cometieron errores de este tipo, lo hicieron en la escritura del intermediario correspondiente al orientador *m*-, planteando estructuras contribuyentes incoherentes (subtipo C2¹³; Figura VI-47, $\chi^2_{(3)}$: 23,63, $p < 0,0001$). Además, todos los estudiantes que plantearon estructuras incoherentes en el híbrido de resonancia formado por el sustrato orientador *o*-, *p*-, también lo hicieron cuando el sustrato orientaba a *m*-, mientras que el 27,3% de los alumnos que incurrieron en este error (C2) con uno orientador *m*-, no presentaron ninguna equivocación en las

¹³ Se emplean los mismos subtipos de errores que en el estudio anterior (p. 330).

estructuras planteadas en el híbrido de resonancia surgido de la reacción del orientador *o*-, *p*-.

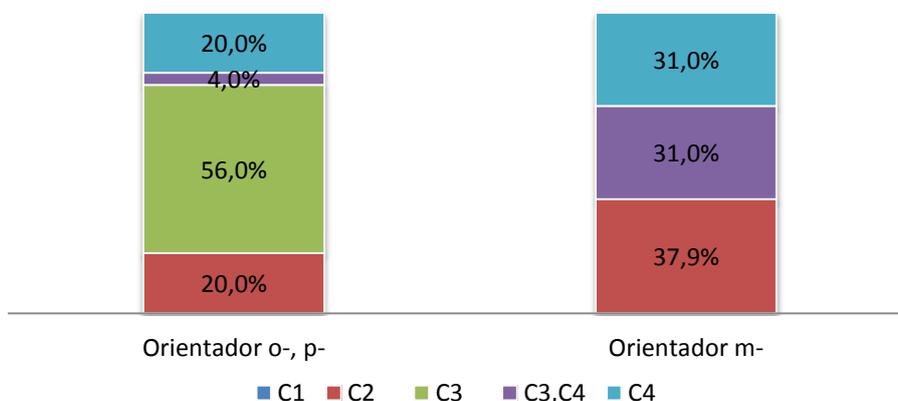


Figura VI-47. Errores en las estructuras contribuyentes (C2: al menos una de las estructuras planteadas no poseen lógica, C3: no se incluyen estructuras muy contribuyentes, C4: se plantean estructuras de más).

Analizando más profundamente los errores cometidos en las estructuras contribuyentes de los intermediarios para el sustrato *m*-, es importante señalar que un alto porcentaje (62,1%) posiblemente se debieron a la intento de plantear estructuras que pudieran justificar la unión del electrófilo en esa posición. Por ejemplo, en muchos casos se representaron estructuras correctas o incorrectas en las que existía un doble enlace entre el sustituyente y el carbocatión intermediario que pudiera asemejarse a la estructura más contribuyente del híbrido en el caso de un orientador *o*-, *p*- con un grupo con electrones libres disponibles (Figura VI-48).

En ambos casos se presentaron errores en la escritura de las estructuras de Lewis ($\chi^2_{(1)}$: 2,16, $p > 0,05$), en el 43,2% de las respuestas que contuvieron al menos un error. Principalmente debido a la asignación incorrecta de las cargas conjuntamente con una escritura errónea de la posición de los dobles enlaces (29,5% de las respuestas que presentaron al menos un error). En menor medida se presentaron las equivocaciones por separado (15,9% de las respuestas que contuvieron al menos un error presentaron errores en la asignación de cargas y el 2,3% en los dobles enlaces).

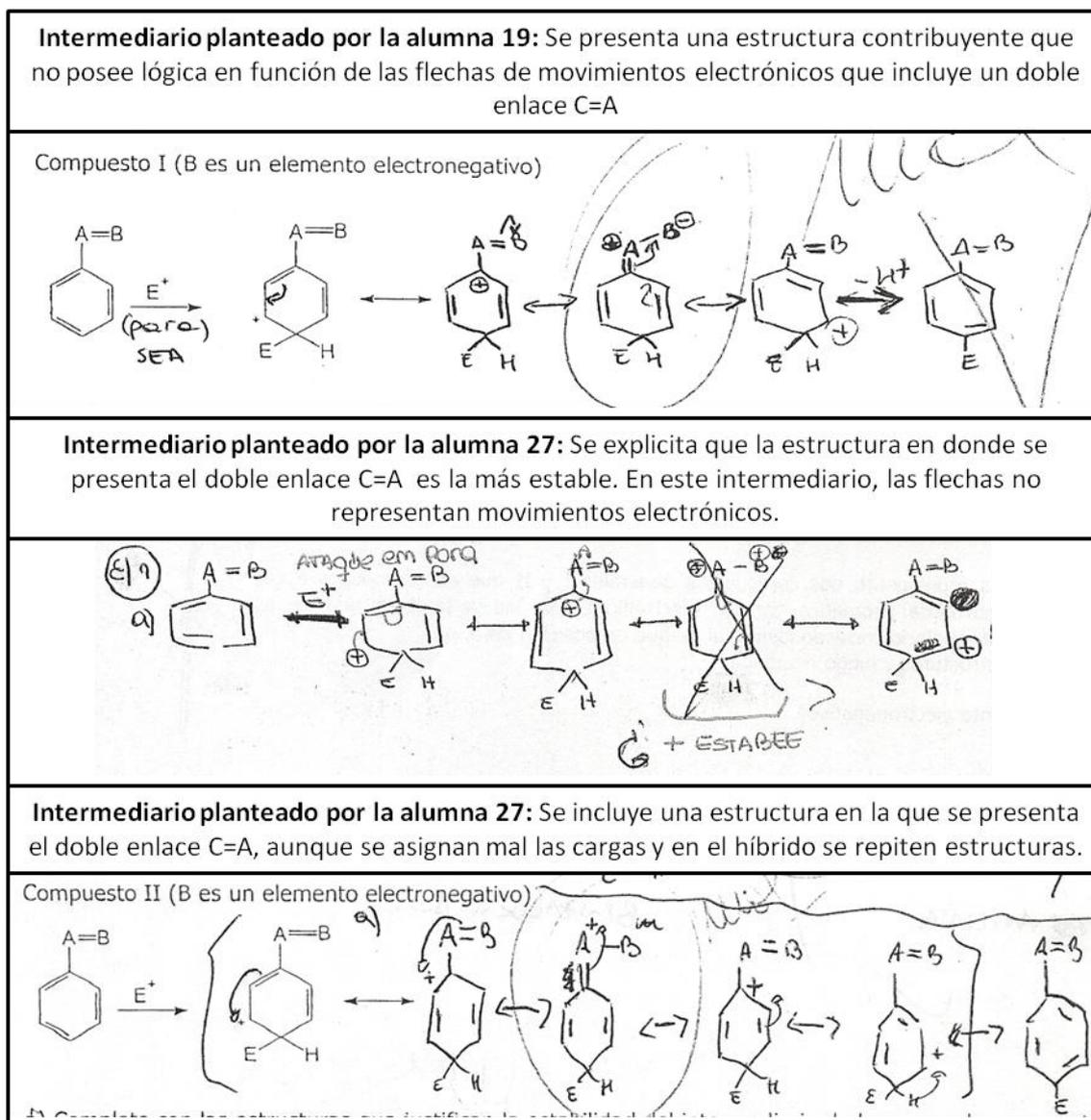


Figura VI-48. Ejemplos de intermediarios en los que se incluyeron estructuras contribuyentes con dobles enlaces entre el carbono del anillo y el sustituyente.

En cuanto a las flechas de movimientos electrónicos, si bien su uso fue mucho más frecuente que en el estudio anterior (el 65,7% de los participantes las emplearon) y de manera correcta (solamente el 9,1% de los errores se debió a las flechas de movimiento electrónico no se asoció significativamente al nivel de respuesta ($\chi^2_{(3)}: 6,78, p > 0,05$).

2. Tarea 9: Predicción de productos mayoritarios a partir de sustratos genéricos.

El nivel de respuesta a esta tarea estuvo asociado a la naturaleza del sustrato ($\chi^2_{(4)}: 18,56, p < 0,05$, Figura VI-49), obteniéndose un mayor porcentaje de respuestas

corretas e incompletas para el ejemplo $o-$, $p-$. Una amplia mayoría (96,4%) de los alumnos que fueron capaces de responder bien a la tarea cuando se presentó un sustrato genérico orientador $m-$, lo hicieron de la misma forma cuando es sustrato incluido era el orientador $o-$, $p-$. De la misma manera, en todas las respuestas clasificadas como mal o en los casos que los estudiantes no contestaron frente a un orientador $o-$, $p-$, procedieron de igual forma ante el orientador $m-$.

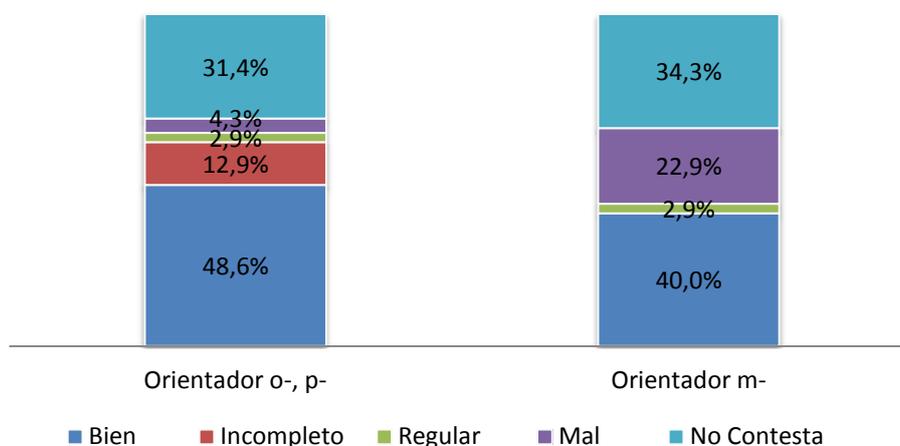


Figura VI-49. Respuestas a la tarea 9.

Los errores en el caso del orientador $m-$ se debieron principalmente al planteo del producto en posición $p-$ (44,4%) o porque directamente se indicaban como productos principales los derivados $o-$ y $p-$ (27,8%). Es decir, la consigna de la tarea les representó una barrera para aplicar sus propios conocimientos al ejemplo particular solicitado.

3. Tarea 10: Ejemplificación de sustratos.

En este caso no existió una asociación entre el nivel de respuesta y el sustrato del que se partiera ($\chi^2_{(4)}$: 1,22, $p > 0,05$, Figura VI-50), sin embargo, a la hora de ejemplificar sustancias a partir de las fórmulas genéricas se obtuvo un rendimiento ligeramente mayor para el caso de los derivados $o-$, $p-$ (34,3%). Cabe mencionar que en el 20,0% de los casos analizados las respuestas fueron calificadas como correctas para ambas variables independientes, mientras que las que estuvieron mal ascendieron a un 14,3% de las respuestas analizadas y además en el 24,3% de los casos se constató que los alumnos no plantearon ninguno de los ejemplos.

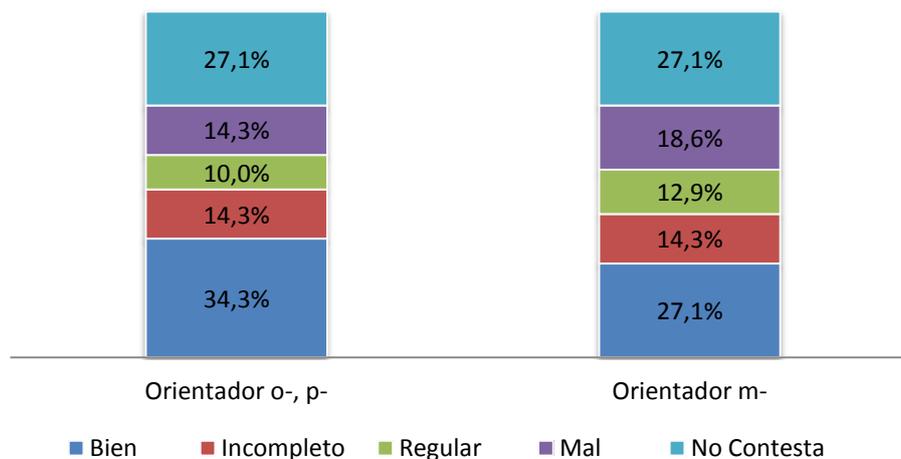


Figura VI-50. Respuestas a la tarea 10.

En el Cuadro VI-12 se presentan los compuestos que fueron elegidos como ejemplos de los sustratos genéricos y el porcentaje al que ascendieron en función del total de ejemplos presentados. En el caso de los orientadores *o*-, *p*-, el fenol y el clorobenceno fueron los que se asociaron más frecuentemente como primer ejemplo, mientras que como segundo ejemplo se incluyeron la anilina y el anisol. En tanto, cuando el sustrato genérico simbolizaba un orientador *m*-, como primer ejemplo se utilizó con mayor frecuencia al benzaldehído y al nitrobenceno, mientras que el ácido benzoico y el benzaldehído se constituyeron en las ejemplificaciones más frecuentemente listadas en segundo lugar.

Cuadro VI-12. Compuestos elegidos como ejemplos y su porcentaje de elección.

Orientadores <i>o</i> -, <i>p</i> -		Orientadores <i>m</i> -	
Fenol	29,4%	Benzaldehído	31,1%
Clorobenceno	19,1%	Nitrobenceno	29,5%
Anilina	17,6%	Ácido Benzoico	21,3%
Anisol	17,6%	Acetofenona	13,1%
Bromobenceno	11,8%	Alquilato de fenilo*	1,6%
Fenóxido	2,9%	Ácido Bencenosulfónico	1,6%
Etil bencil Eter	1,5%	Benzonitrilo	1,6%

*La fórmula presentada corresponde a un ester genérico: RCOOPh

Tampoco hubo una dependencia del tipo de error cometido con respecto a la variable independiente sustrato ($\chi^2_{(3)}$: 0,79, $p > 0,05$). Para ambos sustratos, los errores se produjeron principalmente en el ejemplo presentado. En el caso del orientador *o-*, *p-* el 38,5% de los errores en los ejemplos se debió a que se formularon productos y no sustratos, mientras que para el orientador *m-* el porcentaje ascendió al 31,2%. Además, en el caso de este último sustrato también se presentaron equivocaciones por incluir fórmulas de compuestos inexistentes (31,2% de los errores en los ejemplos).

4. Tareas 8, 9 y 10.

En función de los resultados obtenidos, puede inferirse que frente a tareas de alta demanda cognitiva se pudo definir una gradación de acuerdo con la dificultad que implicó cada una de ellas. Para los estudiantes les resultó más sencillo predecir los productos de reacción (tarea 9) que ejemplificar los sustratos (tarea 10) que a su vez plantear los intermediarios (tarea 8). Quizás pudiera ser sorprendente que la tarea de ejemplificación resultara más difícil que la de predicción de productos, sin embargo, es mucho más frecuente en la guía de problemas esta última que la ejemplificación, por lo cual esta tarea resultaría novedosa y por lo tanto una sobrecarga para su memoria de trabajo.

En este estudio, asimismo, se pudo evidenciar que para los alumnos resultó más difícil las tareas frente al sustrato genérico orientador *m-* que al *o-*, *p-*. Tanto en la tarea 8 como en la tarea 9, el porcentaje de respuestas clasificadas como mal para el orientador *m-* fue significativamente mayor (Tarea 8: 34,3% y Tarea 9: 22,9%), que en el caso del orientador *o-*, *p-* (Tarea 8: 10,3% y Tarea 9: 4,3%). En cuanto a la tarea 10, si bien las diferencias no fueron significativas, en el caso del orientador *m-* se incluyeron fórmulas de compuestos inexistentes, algo que no sucedió frente al otro sustrato. Por lo tanto, al evaluar solamente el intermediario de reacción en la orientación *p-* hizo que los alumnos pudieran reconocer con mayor facilidad el sustrato genérico orientador *o-*, *p-* que el *m-*, aumentando la demanda cognitiva para este último caso.

Las mismas inferencias pueden realizarse a partir de los resultados del análisis de correspondencia. Mientras que para el orientador *o-*, *p-* existió una asociación en las respuestas correctas a las tres tareas (Figura VI-51), no sucedió lo mismo cuando el

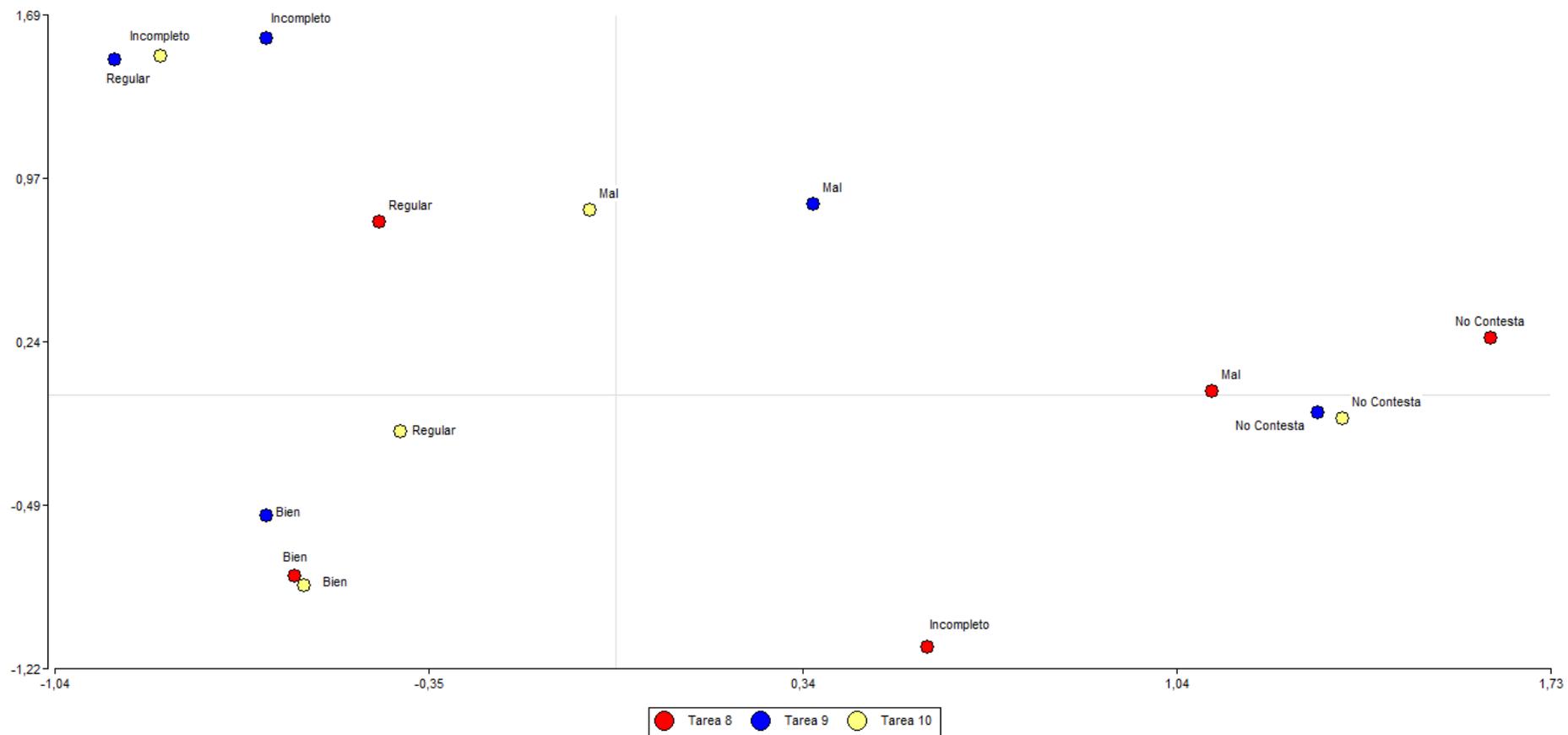


Figura VI-51. Análisis de correspondencia de la calificación de las diferentes tareas del estudio V para el caso del sustrato genérico orientador *orto-*, *para-*.

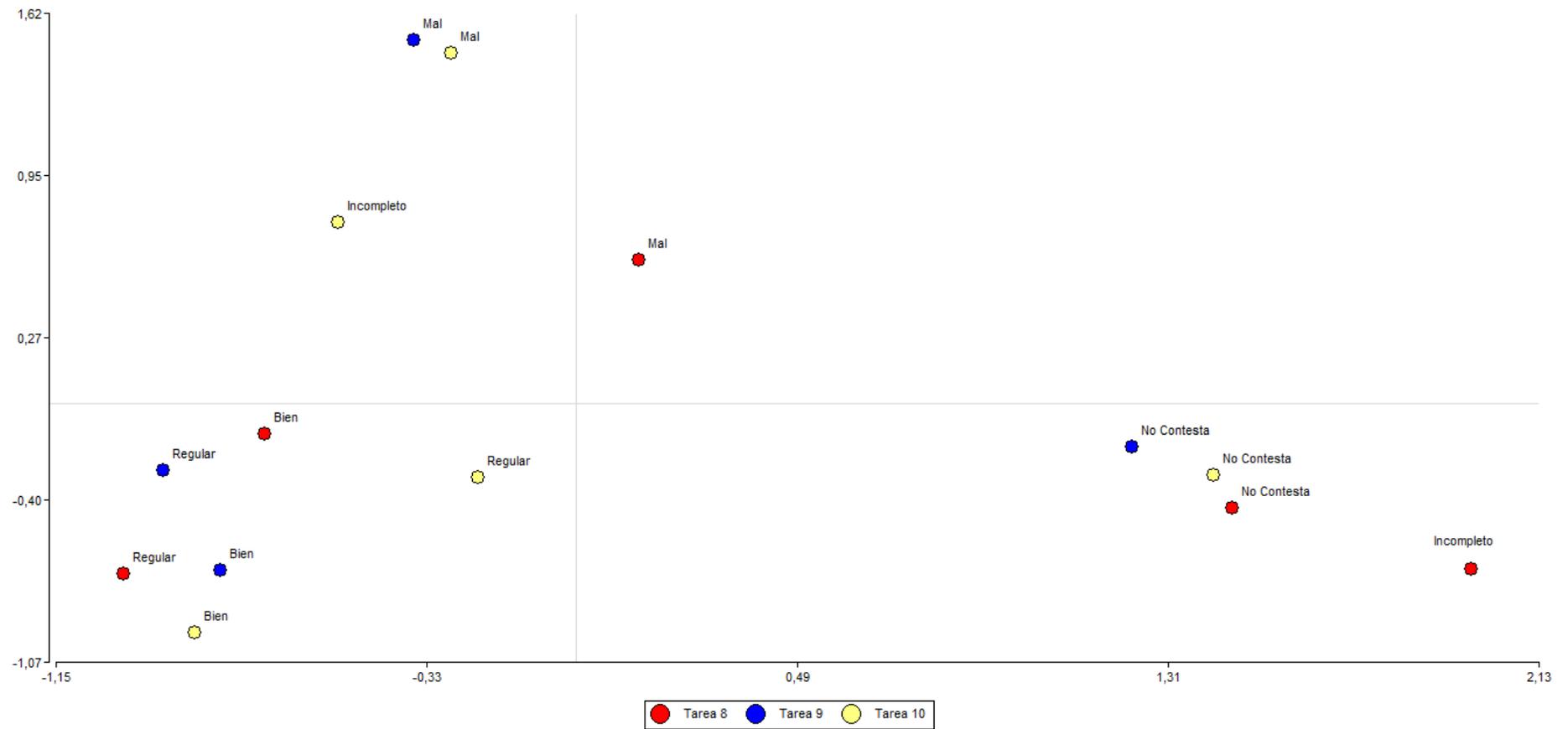


Figura VI-52. Análisis de correspondencia de la calificación de las diferentes tareas del estudio V para el caso del sustrato genérico orientador *meta-*.

sustrato representaba a un orientador *m*- (Figura VI-52). En este último caso las respuestas correctas a la Tarea 9 (predicción de productos) se relacionaron especialmente con las contestaciones de la misma índole a la Tarea 10 (ejemplificaciones) y con planteos parcialmente erróneos del intermediario de reacción. En forma inversa, las respuestas en las que se planteó bien el intermediario se asociaron principalmente con contestaciones parcialmente erróneas a las Tareas 9 y 10. Es decir, no existió una liberación de recursos cognitivos debido a la sinergia entre tareas. Mientras que para el orientador *o*-, *p*-, el planteo del intermediario pudo haber ayudado a recuperar información desde la memoria de largo plazo, no sucedió lo mismo para el caso del orientador *m*-.

c. Estudio VI: Análisis de casos.

i. Metodología

Para profundizar los conocimientos sobre el aprendizaje de los estudiantes se analizaron las respuestas a un ejercicio/problema de cuatro tareas (Cuadro VI-13) incluido en el primer examen promocional del año 2008. Este examen fue aplicado una semana después de haber sido administrado las tareas correspondientes al Estudio V.

- Las tareas 11 y 12 eran similares a las incluidas en el Estudio IV (Tareas 5 y 7) pero con mayor demanda cognitiva por incluir derivados disustituidos del benceno (*m*-xileno y *o*-xileno, o 1,3-dimetoxibenceno y 1,2-dimetoxibenceno). Consecuentemente, permitieron realizar la comparación de las estrategias empleadas según si el intermediario planteado correspondía a un derivado mono o disustituido.
- La tarea 13 evaluaba el desempeño para analizar la aromaticidad de los compuestos permitiendo caracterizar el modo en que los estudiantes conceptualizaron la aromaticidad en el mediano plazo.
- Por último, la tarea 14 indagó sobre la comprensión del rol del catalizador en la generación del electrófilo cloronio, lo que permitió acrecentar el conocimiento de las dificultades en comparación con los resultados del Estudio IV (Tarea 6).
- Se estudiaron los exámenes escritos de los 14 estudiantes (10 mujeres y 4 varones) que habían participado previamente en el Estudio V, con el fin de comparar su su

desempeño. De las 14 evaluaciones, 7 correspondieron a los sustratos *m*-xileno y *o*-xileno y 7 a los sustratos 1,3-dimetoxibenceno y 1,2-dimetoxibenceno. La asignación de los sustratos fue aleatoria.

Cuadro VI-13. Actividad incluida en el examen.

	Enunciado presentado a los alumnos.	Demanda cognitiva
Tarea 11	El <i>m</i> -xileno / 1,3-dimetoxibenceno se monohalogeno con $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3\text{Fe}$ 200 veces más rápido que el <i>o</i> -xileno / 1,2-dimetoxibenceno:	Resolución algorítmica. Establecimiento de relaciones entre contenidos (Nivel 1-2)
	Formular ambas reacciones, indicando el producto principal en cada caso.	
Tarea 12	Justifique la diferencia de velocidad en base a la estabilidad de los intermediarios de reacción.	Capacidad de análisis y elaboración de juicios. Selección de conocimientos previos para resolver situaciones problemáticas. (Nivel 4-5)
Tarea 13	Indicar si el <i>m</i> -xileno / 1,3-dimetoxibenceno y el intermediario de reacción son aromáticos. Justificar brevemente.	Transferencia de conocimientos a situaciones nuevas. Capacidad de síntesis, análisis y elaboración de juicios. (Nivel 3-4)
Tarea 14	Explique brevemente cuál es la función del catalizador.	Transferencia de conocimientos a situaciones nuevas. Capacidad de síntesis, análisis y elaboración de juicios. (Nivel 3-4)

ii. Resultados.

1. Tarea 11: Predicción de productos a partir de sustratos disustituídos.

Esta pregunta fue respondida en todos los exámenes analizados, formulando la reacción y en algunos casos, nombrando de los productos obtenidos (6 casos) y explicando verbalmente la forma de proceder para la predicción de los productos (7 casos).

Solamente en tres casos (alumno 7 y alumnas 18 y 68)¹⁴ se representaron correctamente los productos mayoritarios considerando el efecto orientador del sustituyente y el efecto estérico del mismo (metoxilo en todos ellos). En otros tres casos (alumnas 2 ante los dimetoxibencenos, 6 y 61 frente a los xilenos) se

¹⁴ Para identificar los casos se siguió la misma numeración que en el Estudio V.

consideraron los efectos orientadores y estéricos del sustrato, pero se duplicaron las fórmulas de los productos principales de las reacciones debido a que no las reconocieron como representaciones del mismo compuesto (Figura VI-53). En tanto, en los exámenes pertenecientes a la alumna 4 y a los alumnos 12 y 20 se observó la duplicación de los productos y la falta de consideraciones de los efectos estéricos.

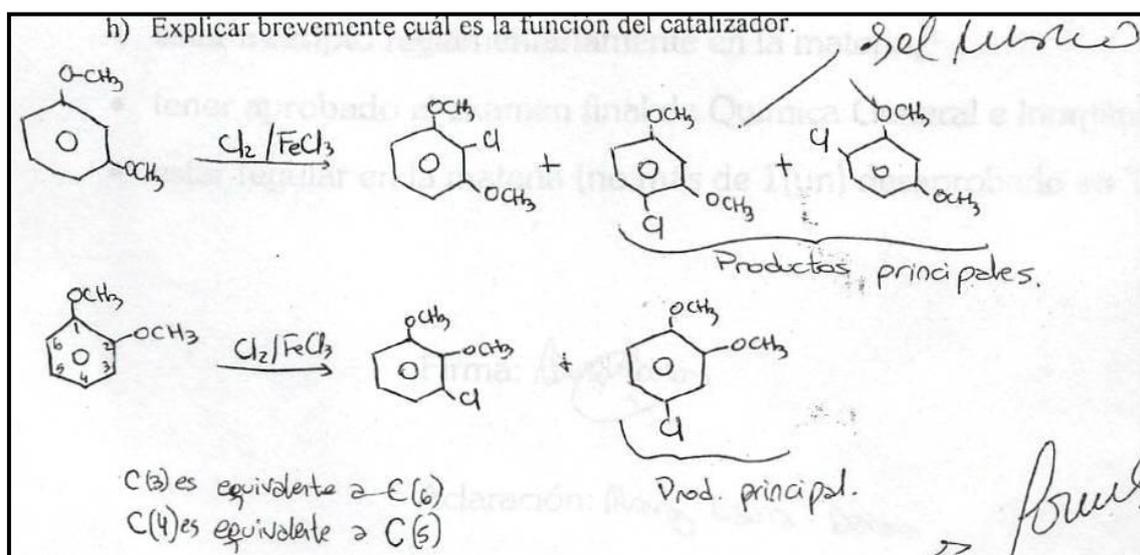


Figura VI-53. Predicción de productos principales de isómeros del dimetoxibenceno en la que se representa dos veces el mismo producto (alumna 2).

Las alumnas 22 (frente a los xilenos) y 67 (ante los metoxibencenos) si bien no se formularon las reacciones indicaron las orientaciones prioritarias en las que se uniría el cloronio.

En los tres exámenes restantes se observaron errores en:

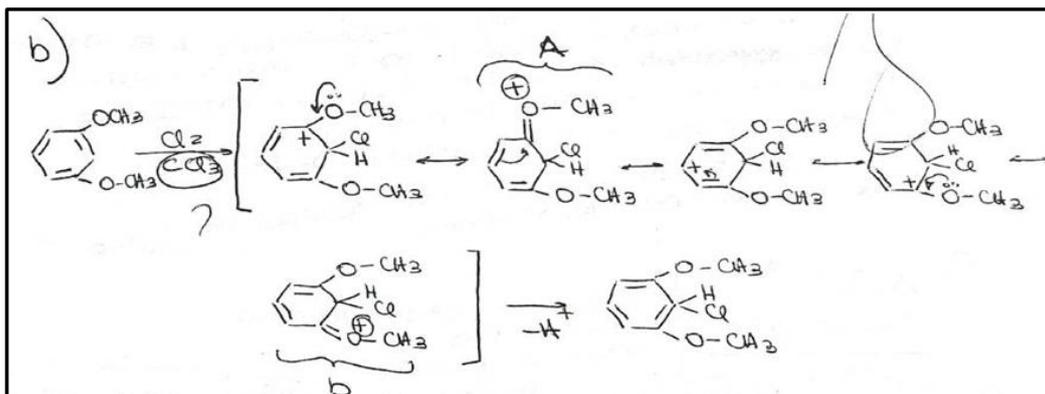
- La nomenclatura: empleando como sustrato al *p*-xileno en lugar del *o*-xileno (alumna 59).
- Los efectos estéricos del sustrato (metoxibencenos): indicando como principales los productos más impedidos, sin incluir los menos impedidos (alumna 47).
- El efecto de los sustituyentes en la orientación de los electrófilos: mencionado que el grupo metoxilo es desactivante orientador *meta* (alumna 58).

Es de destacar que salvo dos alumnas (58, 69) todos habían predicho correctamente los productos de la reacción a partir de sustratos monosustituídos (Tarea 5). Es decir,

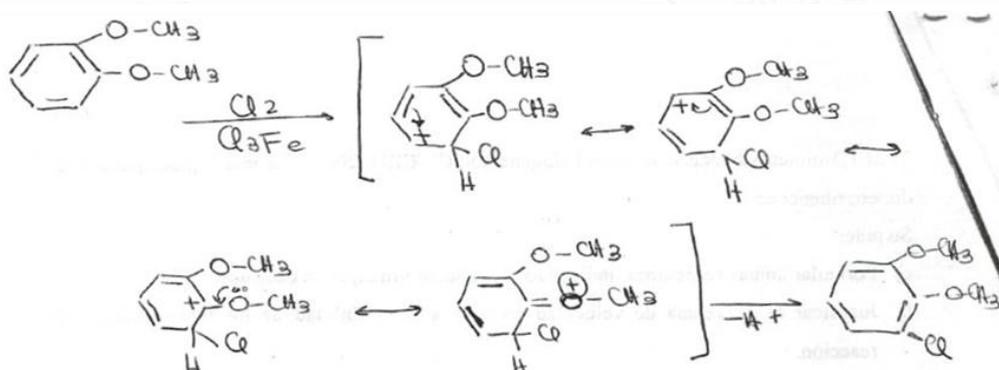
que en su mayoría conocían los efectos de los sustituyentes en la orientación. Esta sería la causa por la cual, a diferencia de los resultados obtenidos en la Tarea 5 del estudio IV ([p. 324](#)) en donde la mayoría de los errores en la formulación estuvieron relacionados con la orientación en la que se unía el nuevo sustituyente, frente a los sustratos disustituídos en esta tarea, el error más frecuente consistió en la repetición de fórmulas debido a la dificultad de reconocer la equivalencia entre las estructuras representadas, pudiendo interpretarse como una *barrera no específica del contenido*.

2. Tarea 12: Justificación de la reactividad de los derivados del benceno a través del análisis del intermediario de reacción.

En todos los casos, las respuestas a esta tarea contuvieron algún tipo de error. No obstante, si se pasan por alto errores debidos a los efectos estéricos el mejor desempeño estuvo en las respuestas de la alumna 47 (dimetoxibencenos) y del alumno 12 (xilenos), quienes respondieron planteando inicialmente el mecanismo de la reacción incluyendo los intermediario, y en la del alumno 20 (xilenos) quien solamente presentó el intermediario. En todas ellas el planteo con fórmulas fue complementado con una argumentación en la que se daban cuenta de los datos a partir de los cuales se podía concluir que uno de los sustratos reaccionaba más velozmente que el otro. La alumna 47 comunicó claramente la relación entre la estabilidad del intermediario con la velocidad de reacción (Figura VI-54), mientras que los demás no pudieron hacerlo de forma completa, tal vez por las dificultades mostradas en el uso del lenguaje químico (Figura VI-55) por ejemplo al confundir términos técnicos (disipar por dispersar, alumno 12; intermediario por estructuras resonantes, alumno 20).



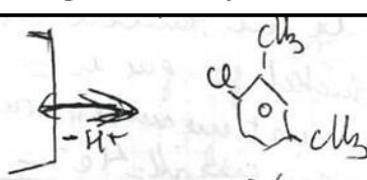
LAS ESTRUCTURAS A y b CONTRIBUYEN MUCHO AL HÍBRIDO DE RESONANCIA YA QUE EL ANILLO SE ENCUENTRA ESTABILIZADO POR EL SUSTITUYENTE POR EFECTO MESOMÉRICO DONADOR DE ELECTRONES



EN LA REACCIÓN DEL 1,2-DIMETOXIBENCENO VEMOS QUE EL INTERMEDIARIO QUE SE FORMA POSEE SOLO 4 ESTRUCTURAS RESONANTES MIENTRAS QUE EL INTERMEDIARIO QUE SE FORMA EN LA REACCIÓN DEL 1,3-DIMETOXIBENCENO POSEE 5 ESTRUCTURAS RESONANTES (DE LAS CUALES 2 CONTRIBUYEN MUCHO AL HÍBRIDO POR SER MAS ESTABLES MIENTRAS QUE EN EL 1,2-DIMETOXIBENCENO 1 SOLA ESTRUCTURA ES LA MAS ESTABLE). DE ESTA MANERA VEMOS QUE EL INTERMEDIARIO DEL 1,3-DIMETOXIBENCENO ES MAS ESTABLE QUE EL DEL 1,2-DIMETOXIBENCENO. POR EL POSTULADO DE HAMOND (QUE ME DICE QUE EL ESTADO DE TRANSICIÓN SE PARECE MAS ESTRUCTURALMENTE A EL COMUESTO MAS CERCAÑO ENERGÉTICAMENTE) PODEMOS DARNOS CUENTA QUE ~~EL INTERMEDIARIO DEL 1,3-DIMETOXIBENCENO~~ UN INTERMEDIARIO MAS ESTABLE ME GARANTIZA UN ESTADO DE TRANSICIÓN MAS ESTABLE Y POR LO TANTO UNA MENOR ENERGÍA DE ACTIVACIÓN. EL COMUESTO QUE POSEA EL INTERMEDIARIO MAS ESTABLE SE FORMARA CON MAS VELOCIDAD.

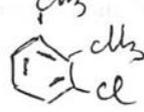
Figura VI-54. Respuesta a la Tarea 12 de la Alumna 47.

Fragmento de la justificación del Alumno 12



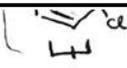
en este caso la carga

se dispersa cuando ocupa el lugar donde se encuentran los grupos metilo de los de electrones, haciendo estas estructuras más estables de intermediarios de reacción. ✓



Es menos del caso de esta reacción porque no puede dispersar la carga en las posiciones, donde se encuentran los metilos, solo en una. Entonces esta reacción será más lenta que la del meta. Pero como el intermediario de reacción es más estable o porque tiene menos capacidad de dispersar la carga. ✓

Fragmento de la justificación del Alumno 20



estructuras resonantes:

Como puede verse, el m-xileno tiene 2 intermediarios que otorgan estabilidad a la molécula por efecto inductivo, \rightarrow $\frac{CH_3}{C_6H_4}$

es decir aporta electrones al anillo, mientras que el o-xileno tiene solo 1 estado ^{resonante} intermedio que estabiliza la molécula. Al ser más estable, tiene ~~menor~~ menor energía ^{del interm.} y por lo tanto necesita menor energía de activación para llegar al carbocatión. Finalmente, como necesita menos energía su formación es más rápida. ✓

Figura VI-55. Fragmentos de las respuestas de los alumnos 12 y 20 a la Tarea 12.

La alumna 22 aunque planteó los intermediarios de los productos principales obtenidos a partir de los dimetoxibencenos considerando el efecto estérico, no completó la argumentación sobre la manera en la cual la estabilidad del intermediario determina la velocidad de reacción. Además, si bien indicó la existencia en el híbrido

de resonancia intermediario de estructuras más contribuyentes, dio más importancia a la cantidad que a la calidad de las mismas. Lo mismo sucedió en la respuesta del alumno 7, quien además solamente planteó el intermediario que surge de la reacción del 1,3-dimetoxibenceno con $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3\text{Fe}$ y en los párrafos escritos en lugar de hablar de los intermediarios surgidos de la reacción de los sustratos se refirió, confundiéndose, a las estructuras contribuyentes al sustrato.

En el caso de la alumna 18, la argumentación verbal esgrimida que llevaba a la conclusión sobre la diferencia de reactividad de los dimetoxibencenos isómeros fue incompleta aunque sin errores. Sin embargo, planteó a los intermediarios como un equilibrio en lugar de resonancia (Figura VI-56).

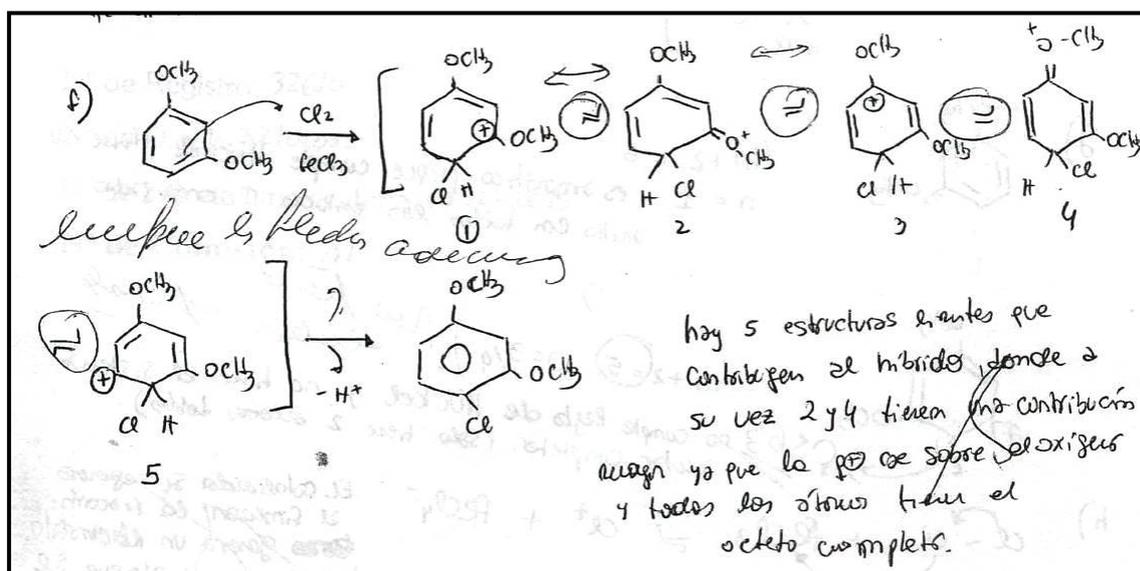


Figura VI-56. Fragmento de la respuesta de la Alumna 18 a la Tarea 12.

En tanto, la alumna 4, al igual que en los casos mencionados hasta aquí, comenzó planteando los intermediarios, pero a diferencia del resto lo hizo en todas las orientaciones posibles e inclusive repitió orientaciones. Además, comenzó desde una afirmación general a partir de la cual justificó. En dicha justificación apeló erróneamente al número de orientaciones posibles y a la acumulación de cargas positivas (Figura VI-57).

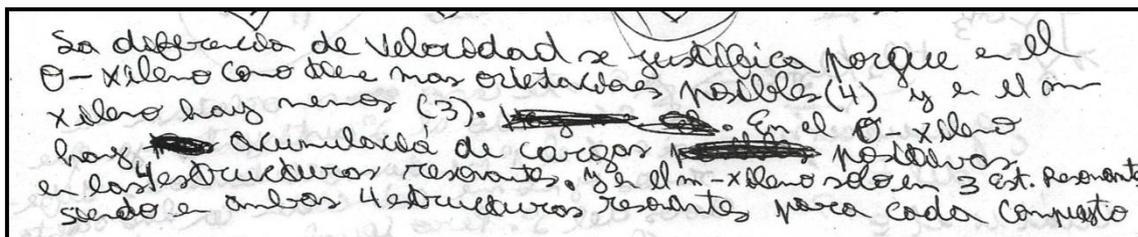


Figura VI-57. Fragmento de la respuesta de la Alumna 4 a la Tarea 12.

Tanto la alumna 67 como la 68, a pesar de que expresamente en el enunciado de la tarea se pedía la justificación a través de la estabilidad del intermediario de reacción, lo hicieron considerando los efectos directores del sustrato. Igualmente, en la respuesta de la alumna 67 se incluyeron los intermediarios correspondientes a la formación del 1-cloro-2,4-dimetilbenceno y del 1-cloro-2,3-dimetilbenceno sin vincularlas con la justificación realizada previamente, pero la alumna 68 intentó explicarlo a través del intermediario surgido de la reacción del anisol con un electrófilo (Figura VI-58).

La alumna 58 recurrió solamente a los efectos directores de los sustratos, sin plantear ningún intermediario, y sostuvo erróneamente, al igual que en la tarea anterior, que el grupo metoxilo es un desactivante orientador *-meta*. Sin embargo, fue el único caso en el que se presentó un diagrama energético, aunque no se relacionó con los efectos directores relacionando una mayor energía de activación con una menor velocidad (Figura VI-59).

f) En el primer caso (1,3-dimetoxibenceno), la reacción es más rápida porque el Cl que se une está en posición orto con un OCH₃ y en posición para con el otro OCH₃. Estos dos sustituyentes (OCH₃), son activadores en posición orto y para, y por lo tanto el Cl se unirá al benceno en esas posiciones respecto a los OCH₃.

En el segundo caso (1,2-dimetoxibenceno), la reacción es más lenta porque el cloro que se une al benceno lo hace en posición para con un OCH₃, y en posición meta con el otro OCH₃.

se puede justificar ref. más adelante al ver como

El intermediario de reacción para la posición meta pero un activante como el OCH₃ es:

Se observa que tiene solo 3 estructuras resonantes, mientras que ~~se~~ ~~posición~~ para la posición para ~~eran~~ 4, ~~por~~ ~~otra~~ ~~parte~~, lo cargo positivo se encuentre en el anillo y no en el sustituyente (como si ocurría para la posición para), ~~por~~ ~~lo~~ ~~tanto~~ ~~de~~ el intermediario de reacción es más inestable para la posición meta que para la posición para y orto. Esto explica la menor velocidad de reacción en este caso.

los dos los dos median

Figura VI-58. Justificación de la velocidad diferencial de reacción de los isómeros del dimetoxibenceno mediante los efectos directores del sustrato y por planteo del intermediario a partir del anisol (Alumna 68).

El 1,3-dimetoxibenceno se monoditoxea más rápido ya que su sustituyente (-OCH₃) está en posición META (lugar q' le corresponde) y hace que el cloro se una al benceno en posición ortho.

todos los sustituyentes se unen en posición meta, eso que el -OCH₃ unido al benceno (el 1º sustituyente) es un desactivador ortho.

Structure pop
justifica la ≠ estabilidad?

¿Ando ste? Formas!!

El 1,3-dimetoxibenceno tiene un carbocation más estable ya que requiere de menos energía de activación para formarse. Como se ve en el gráfico, la velocidad ~~es menor~~ ^{para la} formación del carbocation es menor que en el 1,2-dimetoxibenceno. Este último tiene mayor E. de activación, y se tarda más en formarse el carbocation.

Figura VI-59. Justificación esgrimida por la Alumna 58.

Otro error que se presentó fue el de considerar las orientaciones posibles como si el sustrato fuera un derivado monosustituido del benceno en lugar de uno disustituido, lo que estaría mostrando un conocimiento poco elaborado con bajo poder de aplicabilidad y transferencia a nuevas situaciones. Este fue el caso de las respuestas de las alumnas 6 y 59 (xilenos). Además ambas incurrieron en errores adicionales (Figura VI-60), mientras que la primera repite orientaciones, termina concluyendo que el benceno disustituido es "orientador meta-" y por lo tanto disminuye la velocidad. En el caso de la alumna 59, vuelve a presentar en lugar del intermediario del o-xileno, el del

p-xileno, indicando que el grupo metilo posee un "efecto inductivo y mesomérico atractor" de electrones.

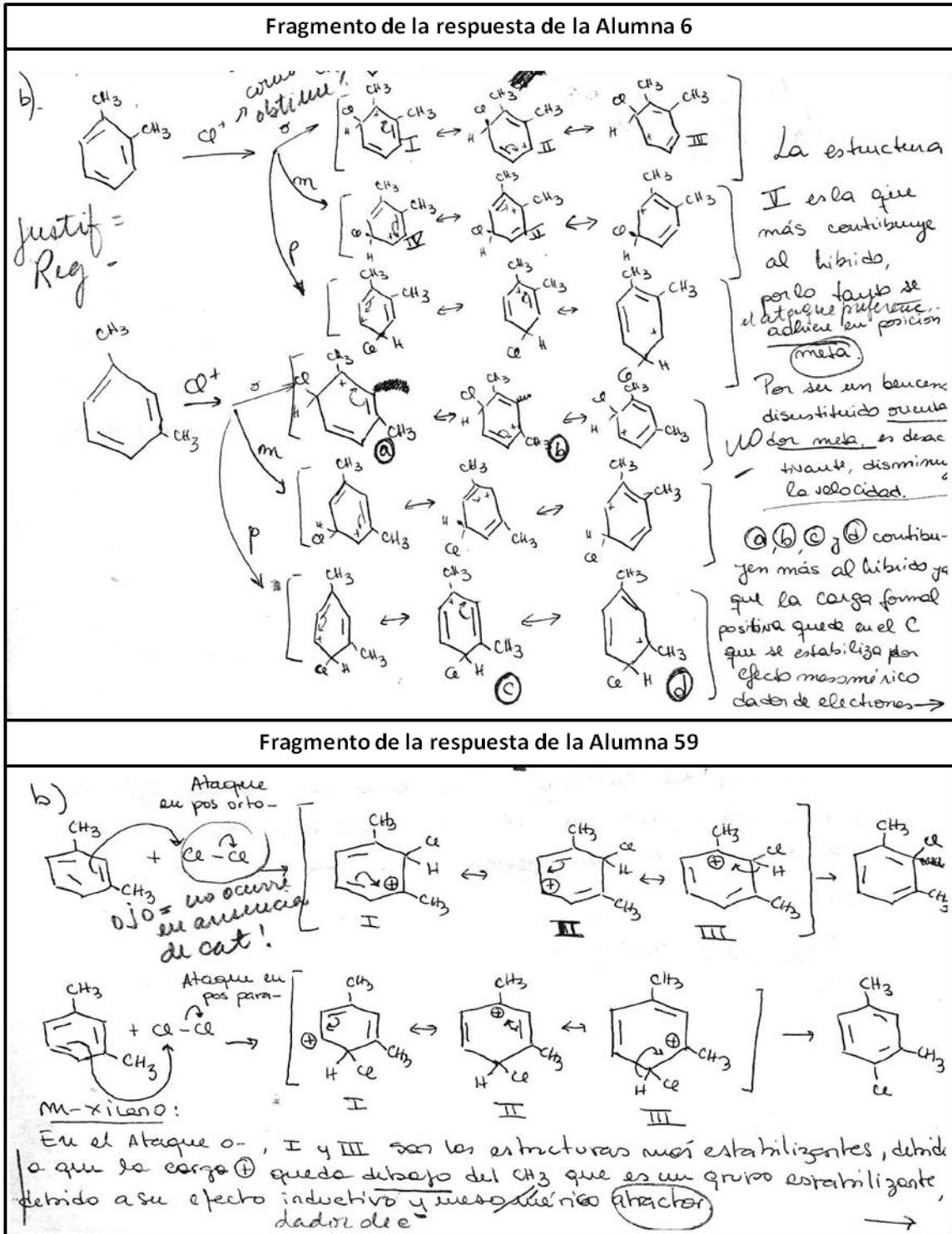


Figura VI-60. Fragmentos de las respuestas de las Alumnas 6 y 59.

Por último, las alumnas 2 y 61 contestaron a la tarea haciendo uso de un único sistema representacional (o palabras o fórmulas) respectivamente. En el primer caso la justificación se realizó teniendo en cuenta conceptos generales, no siempre aplicables a la diferencia de reactividad entre el 1,3- y 1,2-dimetoxibenceno (Figura VI-61). En el segundo, se presentaron los mecanismos de reacción para la formación de los productos incluidos como principales en la tarea anterior, pero no se relacionaron de ninguna forma con la diferencia de velocidad.

La diferencia de velocidad se debe a que el intermediario de la primer reacción es más estable que presenta más estructuras resonantes y todas son buenas contribuyentes, ya que las reacciones del cloro entrante son ~~dirigidas~~ dirigidas hacia los mismos carbonos por ambos grupos metoxilos.

En la segunda reacción, hay menos estructuras resonante y todas contribuyen por igual, pero menor medida de lo que contribuyen las estructuras resonantes en la primer reacción. Así los grupos metoxilos no dirigen al cloro a algunos carbonos, sino que eran como reacciones "contrarias" (lo que uno dirige a orto o para era meta para el otro.)

Solo es aromático al 1,2

Figura VI-61. Respuesta de la Alumna 2 a la Tarea 12.

En el estudio IV (Tarea 7, p. 341) pudieron reconocerse dos estrategias para justificar la diferencia de reactividad entre el benceno y un derivado monosustituido, partiendo del análisis de las causas se llega a la conclusión o realizando el camino inverso. Si bien en aquel caso el análisis no arrojó diferencias estadísticamente significativas, al aumentar la dificultad de la tarea como en este caso, realizar el primero de los caminos que emplea una argumentación clásica implicó mejores desempeños. Es decir, que cuando los alumnos depositaron su confianza en la memoria, partiendo de premisas generales, más que al razonamiento a partir de casos particulares, los errores en que se incurrieron fueron mayores debido a que no pudieron relacionar los conocimientos que poseían con el problema a resolver.

A diferencia de lo observado en los estudios anteriores, en este caso, generalmente no se presentaron errores en el planteo de las estructuras contribuyentes de los híbridos de resonancia intermediarios. Esta diferencia quizás pueda deberse a que la mayoría de los alumnos demostraron en el Estudio V maestría en la escritura de estructuras de Lewis y en ningún caso se presentó en los intermediarios estructuras contribuyentes al

híbrido sin lógica. Tal como pudo observarse en la Figura VI-56, existió una sola excepción, la respuesta de la alumna 18, quien planteó al híbrido de resonancia empleando flechas de equilibrio. Cuando se comparó con la respuesta de esta alumna con la brindada en la tarea 8, se constató que si bien la misma fue correcta, en sus borradores se constató el uso de flechas de equilibrio para el planteo de híbridos de resonancia, con lo cual esta alumna no pudo procesar a nivel implícito ambos tipos de flechas, ya que los empleó indistintamente uno u otro sin inconvenientes.

3. Tarea 13: Identificación de especies aromáticas y no aromáticas.

En esta tarea se solicitaba una justificación sobre la naturaleza aromática de 1,3 dimetoxibenceno o del *m*-xileno y del carácter no aromático del intermediario. De los catorce, una alumna no respondió (61) y solamente dos (22 y 2) lo hicieron correctamente, mientras que el resto cometió algún tipo de error en su respuesta. En la respuesta de la alumna 22 se sostuvo que el sustrato puede ser clasificado como un compuesto aromático por ser cíclico, plano, cumplir la regla $4n+2 = n^\circ e^- \pi$ y tener enlaces dobles conjugados, a diferencia del intermediario que pierde la aromaticidad porque los carbonos no tienen hibridación sp^2 . En tanto, en la respuesta de la alumna 2, si bien se relacionó principalmente la aromaticidad al cumplimiento de la regla de Hückel también se destacó que en el intermediario al no ser plano no existe una capa cerrada de electrones π .

En el resto de las respuestas se evidenció una dificultad en la aplicación de los conocimientos en distintos grados, debido a que:

- Si bien en algunos casos pudieron recordar en mayor o menor medida los requisitos que debe cumplir un compuesto para ser clasificado como aromático, existieron confusiones (Figura VI-62) al momento de comunicarlos (alumna 4) o al transferirlos a las situaciones nuevas. Si la transferencia fue parcial se arribaron a conclusiones erróneas (alumna 18, alumna 47 y alumno 7) cuando no pudo aplicarse a una nueva situación, no se logró clasificar a las especies químicas (alumna 67).

Respuesta de la Alumna 4

c) el m-xileno es un compuesto aromático porque hay 3
 delos enlaces, es plano, es cíclico y cumple con la
 regla de Hückel $4n+2=6$
 En el intermedario no se cumple por la regla de $m=1$
 aromaticidad, xq hay un hidrogeno y n electrones y todo
 va no se hizo la sustitución. Además no se cumple con
 la regla de Hückel $4n+2=4$ no cumple

d) la función del catalizador $m=4$
 fue reactiva. El hecho que $m=1/2$
 reaccionara la nada, porque $m=1/2$

Respuesta del Alumno 7

p) El 1,3-dimetoxibenceno es aromático, ya que cumple con los requisitos
 de ser plano, cíclico y cumple con la regla de Hückel porque tiene
 6 e⁻ π
 su intermedario no lo es porque no cumple la regla de Hückel a pesar de
 ser cíclico y plano. Es Antiaromático.

Respuesta de la Alumna 67

c) para decir que un compuesto es aromático
 debe ser plano, cíclico, con orbitales p solapados
 que inferan mayor estabilidad (x resonancia e
 hiperconjugación de e⁻ π) y cumplir con la regla
 de Hückel de $(4n+2)$. Si un compuesto no
 cumple con estas condiciones puede ser "no
 aromático" o "antiaromático".

Figura VI-62. Ejemplos de respuestas en las que se pudieron recordar los requisitos para que los compuestos sean considerados aromáticos pero no fueron correctamente comunicados o transferidos a los casos particulares.

- En muchas de las respuestas se estableció como requisito principal la regla de Hückel (alumnas 6 y 59, y alumno 12) o único (alumnas 58 y 68, y alumno 20) (Figura VI-63). Además, se detectaron confusiones en los términos utilizados (Alumna 6: *poseer una nube continua de electrones π desapareados*, Alumna 59:

llama a la regla de Hückel, *regla de Kekulé*) o incluso en la aplicación de la regla de Hückel (Alumna 58: indica que ninguna de las especies puede ser considerada como aromática por no cumplir con la regla de Hückel, Alumno 20 y Alumna 59: calculan mal el número de electrones π en el intermediario).

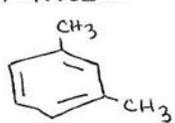
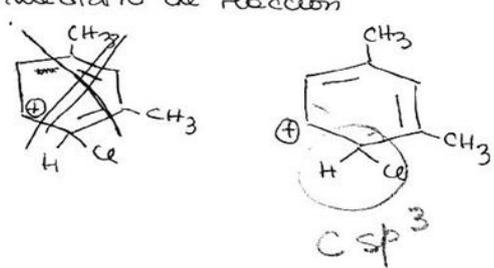
Respuesta de la Alumna 59	
<p>c) m-xileno</p> 	<p>molécula cíclica, máx N° de dobles enlaces conj.</p> <p>6 $e^- \pi = 6 \rightarrow$ cumple la regla de Kekulé</p> <p>$4m + 2$ con <u>$m = 1$</u></p> <p>Es aromático</p>
<p>intermediario de reacción</p> 	<p>molécula cíclica</p> <p>$e^- \pi = 5 \Rightarrow$ No cumple con la regla de Kekulé</p> <p>$4m + 2$ <u>NO CORRESP.</u></p> <p>(m tiene q ser n° entero).</p> <p><u>NO</u> es aromático.</p>
Respuesta del Alumno 20	
<p>c) El El m-xileno sí es AROMÁTICO y el INTERMEDIARIO NO LO ES. YA QUE, POR NECESIDAD DE LA FÓRMULA:</p>	
$n^{\circ} e = 4m + 2 \quad (\text{Ec Hückel})$	
<p>SE PUEDE DETERMINAR SI UNA MOLÉCULA ES O NO AROMÁTICA. EL m-xileno TIENE 6 ELECTRONES EN ORBITALES π, MIENTRAS QUE EL INTERMEDIARIO TIENE 5 ELECTRONES. POR LO TANTO:</p>	
$6 = 4m + 2$ $4 = 4m \rightarrow m = 1$ <p style="text-align: center;">—————</p> <p>COMO m ES UN NÚMERO ENTERO, ES AROMÁTICO</p>	$5 = 4m + 2$ $3 = 4m \rightarrow \frac{3}{4} = m$ <p style="text-align: center;">—————</p> <p>COMO m ES UN NÚMERO NO ENTERO ES ANTI-AROMÁTICO O NO AROMÁTICO.</p> <p style="text-align: right; margin-right: 50px;"><i>no corresp.</i></p>

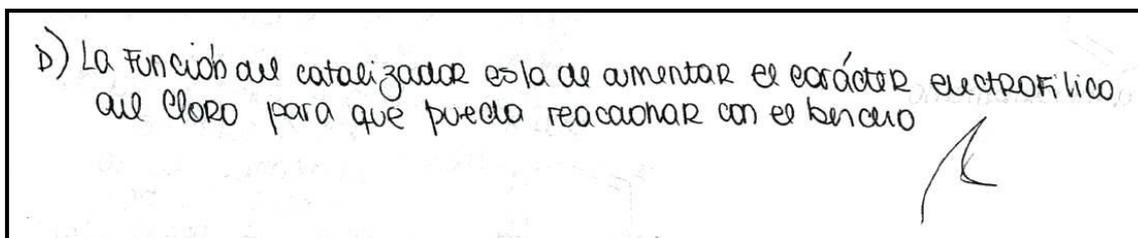
Figura VI-63. Ejemplos de respuesta en donde la regla de Hückel adquiere un carácter protagónico para definir si un compuesto es aromático o no.

Si se comparan estos resultados con los antecedentes existentes en el contexto internacional, los estudiantes de Farmacia y Bioquímica tuvieron un mejor desempeño porque además de aplicar la regla de Hückel emplearon un mayor número de criterios para la clasificación de especies químicas.

4. Tarea 14: Caracterización de las funciones del catalizador.

Las respuestas a esta tarea pudieron ser clasificadas dentro de cuatro grupos:

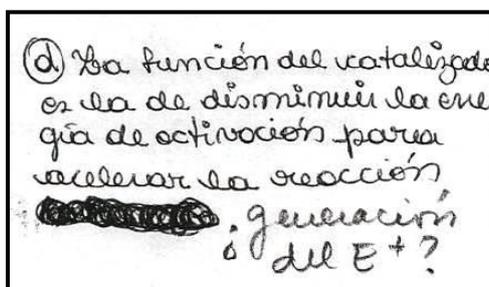
- 1) Se contestó correctamente sobre el momento en que actúa el catalizador en la reacción (Figura VI-64), es decir en la generación del electrófilo (alumnas 2, 22 y 68, y alumno 7) y también en la rearomatización planteando su regeneración (alumna 47).



d) La función del catalizador es la de aumentar el carácter electrofílico del cloro para que pueda reaccionar con el benceno

Figura VI-64. Ejemplo de respuesta en la que se contesta sobre el momento de la reacción en que actúa el catalizador (Alumna 22).

- 2) Se plantearon funciones generales de los catalizadores (Figura VI-65) como la disminución de la energía de activación (alumna 4) con el consecuente aumento de la velocidad de reacción (alumnas 61 y 67), y también el hecho de que se regenera (“recompone”) al finalizar la reacción (alumna 6), pero no se transfirieron estas características al caso específico de la cloración de los xilenos isómeros.



d) La función del catalizador es la de disminuir la energía de activación para acelerar la reacción. ~~generación~~ ¿del E⁺?

Figura VI-65. Ejemplo de planteo de características generales del catalizador (Alumna 61).

mecanismos de reacción. No obstante, puede recurrirse a una afirmación más general, ya que a partir del análisis de esta tarea surge que la dificultad es mayor y consiste principalmente en aplicar los conocimientos sobre el rol de los catalizadores a una reacción específica como es la cloración de derivados disustituidos del benceno. Es decir, que los alumnos se enfrentan a la barrera denominada *pobre comprensión del contenido*.

5. Tareas 11, 12, 13 y 14.

Este estudio correspondió a un conjunto de tareas incluidas en una situación de examen de la asignatura, lo cual permite suponer un alto nivel de estudio y esfuerzo por parte de los estudiantes. Sin embargo aún así, al menos en las tareas dedicadas a la estructura y reactividad de los compuestos aromáticos, las respuestas incluyeron algún tipo de error (principalmente en la Tarea 12, al justificar de la reactividad de los derivados del benceno a través del análisis del intermediario de reacción) o estuvieron por lo menos incompletas (fundamentalmente en la Tarea 14, al caracterizar las funciones del catalizador).

Aunque no pudo encontrarse relaciones entre los tipos de errores cometidos, se observó que los alumnos predijeron los productos principales (Tarea 11) sin atender o justificar su formación a partir de los intermediarios de reacción y mucho menos relacionar con su velocidad (Tarea 12). Estos resultados, estarían aportando a la línea ya presentada por estudios a nivel internacional (Bhattacharyya y Bodner, 2005, Grove y otros, 2012), en la cual se indica que los alumnos muchas veces plantean los mecanismos en función del producto que esperan obtener y no al revés.

Además, la falta de correspondencia entre las respuestas a las Tareas 11 y 12 fue más evidente en un número importante de casos (alumnos 2, 4, 56, 58, 59, 67, 68) en los que las respuestas estarían evidenciando una estrategia reproductiva en su elaboración. Lo cual está señalando que la estrategia resultó insuficiente para resolver tareas que requieren un alto nivel de procesamiento cognitivo.

En este sentido, también es importante apuntar que los alumnos pudieron plantear mecanismos de sustitución electrofílica aromática sin conocer si los compuestos de los

que se parte o las especies formadas luego de la reacción con el electrófilo son o no aromáticas. Asimismo, tal como se evidenció también en el estudio anterior, la comprensión de la generación del electrófilo y la función del catalizador en la reacción es independiente del planteo del intermediario o la predicción de los productos de reacción.

d. Resumiendo resultados: Lo que los alumnos aprenden sobre los compuestos aromáticos y la sustitución electrofílica aromática.

Los resultados mostraron que el aprendizaje de la Química Orgánica requiere de la comprensión de conceptos de elevado nivel de abstracción –como es el caso de la aromaticidad y el mecanismo de la sustitución electrofílica aromática– para poder operar con ellos para realizar predicciones, explicaciones o justificaciones. Se observó que en el corto plazo, los estudiantes recurrieron de manera importante al aprendizaje de tipo memorístico, confiando en sus recuerdos para resolver las tareas que se les asignan. Esta estrategia de aprendizaje queda evidenciada por ejemplo en la relevancia otorgada a la Regla de Hückel que podría explicarse por su carácter algorítmico, lo que facilitaría su recuperación de la memoria a largo plazo y por tanto, su aplicación.

Otro aspecto que puede explicarse del mismo modo, fue la dificultad presentada ante la solicitud de brindar ejemplos particulares a partir de estructuras generales (tarea 10) dado que la ejemplificación es una tarea de producción que exige un mayor nivel de procesamiento cognitivo que las tareas de reconocimiento.

En la misma línea, la tarea algorítmica de predicción de los productos, obtuvo un mayor nivel de respuestas correctas, aunque de modo variable dependiendo del planteo del sustrato. A medida que aumentaba el nivel de abstracción (Tarea 9- sustratos genéricos) o el de complejidad (Tarea 11 –derivados disustituídos), aumentaron el número de errores en comparación con los ejemplos concretos como el anisol y la acetofenona.

Mientras que los errores en las tareas que implicaban sustratos monosustituídos estuvieron principalmente en la orientación en la que se une el segundo sustituyente, en el caso de los sustratos disustituídos las equivocaciones se debieron a *barreras no*

específicas de contenido. Por lo tanto, las causas de los primeros podrían radicar en la dificultad para recuperar el conocimiento de la memoria de largo plazo por una falta de conocimientos más generales que les impiden establecer conexiones significativas. En el caso de los segundos, hipotéticamente los errores podrían atribuirse alternativamente a: a) dificultades en el procesamiento de las fórmulas que implicó el no reconocimiento de dos orientaciones de unión del electrófilo como equivalentes, b) un modelo mental incompleto de la molécula que no incluye aspectos de su simetría, o c) la saturación de la memoria de trabajo debido a la complejidad de la tarea que implicó no tener en cuenta en su resolución la simetría de la molécula.

El desempeño de los estudiantes frente a ejercicios/problemas sobre mecanismos de reacción evidenció que no pudieron establecer relaciones claras entre, la generación del electrófilo, el rol del catalizador, y el planteo de los intermediarios de la reacción. Este último punto fue el más conflictivo para los alumnos y al respecto, la diferencia en la cantidad y calidad de errores encontrados en las tareas realizadas sobre sustratos monosustituídos estaría indicando que no existe una mayor dificultad en algún tipo de sustrato *per se*, sino que lo que se produce es una saturación de la memoria de trabajo que dificulta la realización de la tarea. Una saturación que no se revierte con el uso de flechas curvas para escribir todas las estructuras del híbrido de resonancia intermediario, porque no se constituyen como amplificadores cognitivos y que se tradujo en el planteo de estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia intermediario incoherentes a primera vista pero con una cierta lógica subyacente. Es decir, una vez más se evidenció una confianza en la memoria para la resolución de ejercicios/problemas y una recuperación parcial de los conocimientos que implicaron equivocaciones en su aplicación y transferencia a situaciones nuevas.

En los casos que los alumnos demostraron competencia en la escritura de estructuras de los híbridos de resonancia y además, la tarea se presentaba de tal manera que les resultaba imposible recurrir a la memoria, no se produjeron errores en las estructuras canónicas de los intermediarios planteados. Estos estudiantes no sufrieron la saturación de la memoria de trabajo ni si quiera en los dos casos en que plantearon los

intermediarios en todas las orientaciones posibles en las que se puede unir el electrófilo al sustrato.

Dentro de las tareas asignadas, la que implicó mayor dificultad fue la justificación de la reactividad. Para hacerlo, independientemente de si los sustratos fueran mono o disustituidos, los estudiantes emplearon dos estrategias partiendo de la conclusión y después justificando a partir de las causas, o en forma inversa deduciendo la conclusión a partir de datos particulares. Si bien en el caso de los derivados monosustituidos esto no implicó diferencia en su desempeño, cuando la tarea fue más compleja (derivados disustituidos) una argumentación en la que se infiera una conclusión a partir de los datos, implicó un mejor rendimiento, debido a que esta última forma de proceder es consistente con el razonamiento de la respuesta y no con el intento de recuperación desde la memoria de largo plazo.

Para finalizar, otro punto importante es el hecho de que los alumnos tendieron a justificar la reactividad a partir de los efectos propios del sustrato. Este hecho, podría estar vinculado con una dificultad para adquirir la visión mecanística de la Química Orgánica.

6. Conclusiones y reflexiones finales.

En este capítulo se investigó la forma en que el saber enseñado sobre la estructura de los compuestos aromáticos, especialmente sobre el benceno y su reactividad se transforma en conocimiento, o sea en el saber aprendido.

Los resultados obtenidos ponen a disposición de los docentes el punto de partida desde donde planificar sus actividades de enseñanza en pos de promover aprendizajes más significativos. Los estudiantes conocen algunos de los requisitos que debe cumplimentar un compuesto para que sea considerado aromático (principalmente la regla de Hückel y que el compuesto sea cíclico) y poseen un modelo mental bastante acabado de la estructura molécula del benceno que incluye principalmente al anillo carbonado que les permite procesar las fórmulas a niveles explícito e implícito. Sin embargo deberían aprender a procesarlas conceptualmente para poder utilizarlas

como amplificadores cognitivos en situaciones nuevas que requieran la transferencia de conocimiento.

Además, al momento de comenzar la clase no están claras las relaciones existentes entre deslocalización y resonancia y principalmente con la aromaticidad. En algunos casos se confunde resonancia con equilibrio y se confunde a la resonancia como causa de la aromaticidad. Asimismo pareciera que los estudiantes asocian en su mente aspectos estructurales por un lado y por otro la reactividad del compuesto. En relación a la reactividad, su conocimiento es bastante pobre, incluso no pueden reconocer al benceno como nucleófilo.

Otro aspecto que surge a partir del análisis de los datos es la importancia que tiene la actuación de los docentes en la toma de apuntes de los estudiantes, elemento fundamental para la construcción de conocimientos. Estos mediadores simbólicos se vieron profundamente influenciados por el uso del pizarrón. También la socialización de las preguntas de los alumnos a todo el auditorio es un llamado de atención para que la respuesta sea incluida en los escritos.

También puede ser de utilidad a los docentes reparar en el hecho de que aunque se utilicen diferentes aproximaciones para enseñar algún tema, no siempre esto se ve reflejado en los apuntes lo que estaría indicando cierta selectividad en los estudiantes o conceptos que son de difícil redescipción. Por ejemplo, a pesar de los esfuerzos realizados por las docentes para presentar diferentes aproximaciones para la enseñanza de conceptos difíciles como la diferencia entre resonancia y aromaticidad, no se vieron reflejados en los apuntes y hasta se detectaron errores en las notas.

En consecuencia hace recomendable el uso del pizarrón para el refuerzo de la información o como llamado de atención para los tópicos más relevantes, aunque obviamente no garantizaría el aprendizaje. Dado que los estudiantes fueron caracterizados como anotadores exhaustivos, debe tenerse en cuenta que cuanto más pautado esté lo que el alumno "tiene" que escribir, menor es la libertad para decidir y discriminar lo que le resulta importante, de lo que no. Por lo que de este modo, no se

propicia la toma de apuntes estratégica asociada con un mejor rendimiento académico.

Los estudiantes mostraron un uso de los apuntes principalmente como repositorio de información, dado que incluyeron principalmente los contenidos conceptuales presentados por el docente, dejando de lado los aspectos relacionados con el contexto de justificación de los conocimientos, las evocaciones y las indagaciones y más aún parafraseando las argumentaciones destacando en primer término la conclusión y luego justificándola a partir de los datos. Un reservorio no lineal, ya que al ampliar y aclarar el significado de las fórmulas y ecuaciones se establecieron relaciones.

El empleo como reservorio es consistente con la actuación de los alumnos en la resolución de las tareas diseñadas para evaluar su aprendizaje. En este sentido, y coherentemente con esta aproximación, los alumnos se desempeñaron mejor y de manera consistente en las tareas que implicaban el recuerdo de información, como el caso de la predicción de productos en función del sustrato representado. En los casos, que debían procesar además información en la memoria de trabajo y resolver a partir de conocimientos previos pero razonando la respuesta para cada caso particular, los errores se presentaron principalmente debido a la saturación de la memoria de trabajo y por aplicar erróneamente algunas de las informaciones recuperadas desde la memoria de largo plazo.

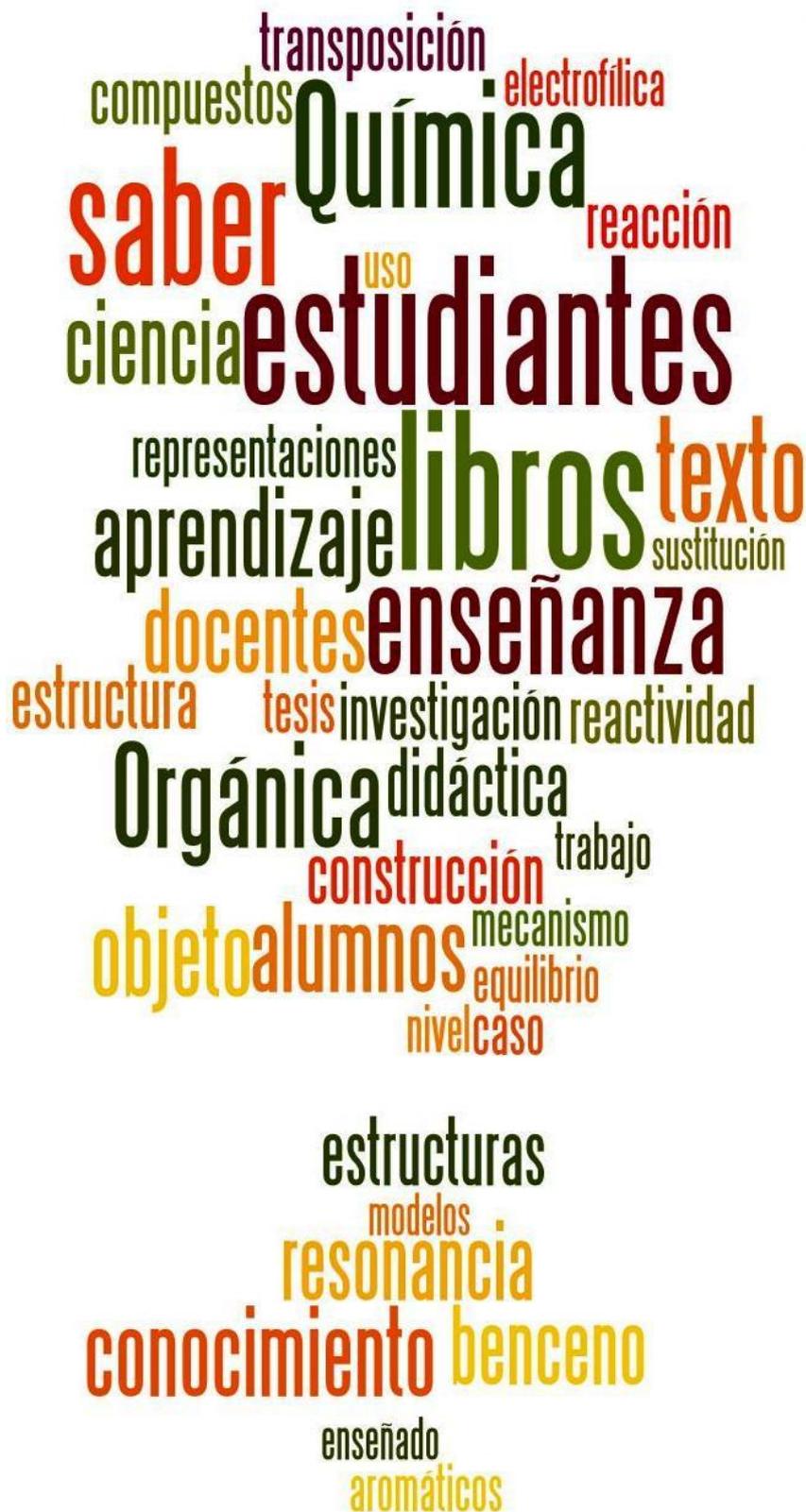
Si bien muchas de las equivocaciones podrían deberse a que los estudiantes se enfrentan a la barrera definida por Ferguson y Bodner (2008) como *impericia de aplicar o entender*, que implica recordar información pero no aplicarla adecuadamente, cabría preguntarse hasta qué punto, este no es un proceso normal en el aprendizaje del tema. Mientras que las tareas de resolución algorítmica pueden ser resueltas mediante lo que Pozo (2008) indica como *acciones pragmáticas*, es decir por respuestas automatizadas, las tareas de mayor demanda cognitiva requieren *acciones epistémicas*, que requieren redescubrir las representaciones de manera que se pueda pensar sobre las representaciones y así abordar otro tipo de situaciones en las que se demandan respuestas más flexibles independientes del contexto. Por lo tanto, cuando se comienza a accionar de manera epistémica, cuando los alumnos comienzan a ser

conscientes de las formas de justificar la reactividad propias de la Química Orgánica lo hacen en forma inapropiada. Es decir, gracias a que empezaron a conocer más sobre la asignatura es que incurren en este tipo de errores. De hecho cuando los estudiantes fueron competentes en la escritura de estructuras de Lewis, pudieron razonar para emitir juicios y fueron capaces de encarar tareas de alta demanda cognitiva como la justificación de la reactividad de sustratos disustituidos.

Estos resultados ponen de manifiesto varias cuestiones a tener en cuenta, por un lado la importancia de favorecer la metacognición para que el alumno pueda tomar conciencia de sus propios conocimientos y de esta manera pueda regular sus propios procesos cognitivos de aprendizaje. Por otro lado, el tipo de ejercicios y/o problemas que se diseñan para el aprendizaje y para las evaluaciones y lo que se propicia en cada uno de ellos, ya que si solo se presentan actividades de resolución algorítmica, no se podrá lograr una actitud epistémica. Por último, la importancia del conocimiento de las estructuras de Lewis son fundamentales para el planteo de los híbridos de resonancia debido a que su dominio implica la liberación de la memoria de trabajo para otros procesos importantes en la resolución de tareas de mayor demanda cognitiva. Este punto va en coincidencia con los resultados obtenidos en el contexto internacional en donde al estudiar los errores más comunes en la representación de resonancia encontraron una asociación entre la selección de estructuras de Lewis contribuyentes incorrectas y la incapacidad de identificar sistemas de electrones π deslocalizados (Betancourt-Pérez y Olivera, 2010).

Para finalizar, se evidenció la forma en que los alumnos fueron construyendo los conocimientos, y las opciones que realizan en el momento de clase en función de su accionar posterior en las evaluaciones. También es destacable que existe un camino recorrido por los alumnos ya que parten desde un casi desconocimiento de la reactividad de este tipo de compuestos y finalmente en su mayoría logran resolver algorítmicamente y en menor medida enfrentar tareas de mayor demanda cognitiva, mostrando haber aprendido nuevos saberes.

Capítulo VII. Conclusiones y perspectivas.



1. El recorrido desde el objeto de saber hasta el saber aprendido.

En esta tesis se analizó inicialmente la forma en que los compuestos aromáticos (con el benceno como ejemplo paradigmático) y su reactividad (particularmente la sustitución electrofílica aromática) fueron construidos como objeto de saber dentro de la comunidad científica. Luego, se indagó sobre cómo ese conocimiento científico se extendió hacia la comunidad académica estudiando la primera transposición didáctica en los libros de texto. Después se puso el foco en la transposición didáctica *strictu sensu* y específicamente los dominios del conocimiento docente que se pusieron en juego durante la práctica áulica para transformar el objeto de enseñanza en el saber enseñado. Para esto, se desarrolló una nueva metodología en la cual se emplearon elementos del análisis del discurso. Finalmente, se estudió el saber aprendido por los alumnos sobre estos dos tópicos, teniendo en cuenta sus conocimientos previos y la forma en que fueron influenciados por sus docentes.

En lo que sigue se resumirán los principales resultados obtenidos en el recorrido centrándose en las interrelaciones existentes, de manera que se pueda tener una visión holística sobre el objeto de estudio que permita reflexionar sobre las implicancias futuras para la enseñanza y la investigación.

a. Paralelismos entre el desarrollo histórico de los conceptos y su transposición en los libros de texto.

El análisis de la forma en que se fue construyendo el objeto de saber dentro de la comunidad científica permitió establecer distintos períodos. Para el caso de la estructura del benceno y la aromaticidad, las distintas conceptualizaciones estuvieron íntimamente relacionadas con los modelos de enlace químico propuestos desde la teoría estructural hasta nuestros días. De la misma manera, la aromaticidad se fue definiendo y redefiniendo en función de los cambios en la conceptualización de la estructura. Estos períodos pudieron observarse en la textualización del objeto de enseñanza realizada por los libros de texto (Figura VII-1). De hecho, los acuerdos arribados a partir de la década de 1960, en el último período descrito ([Capítulo II, p. 62](#)) aparecieron en los libros hacia finales de la misma década y más notablemente a partir de la década de 1970.

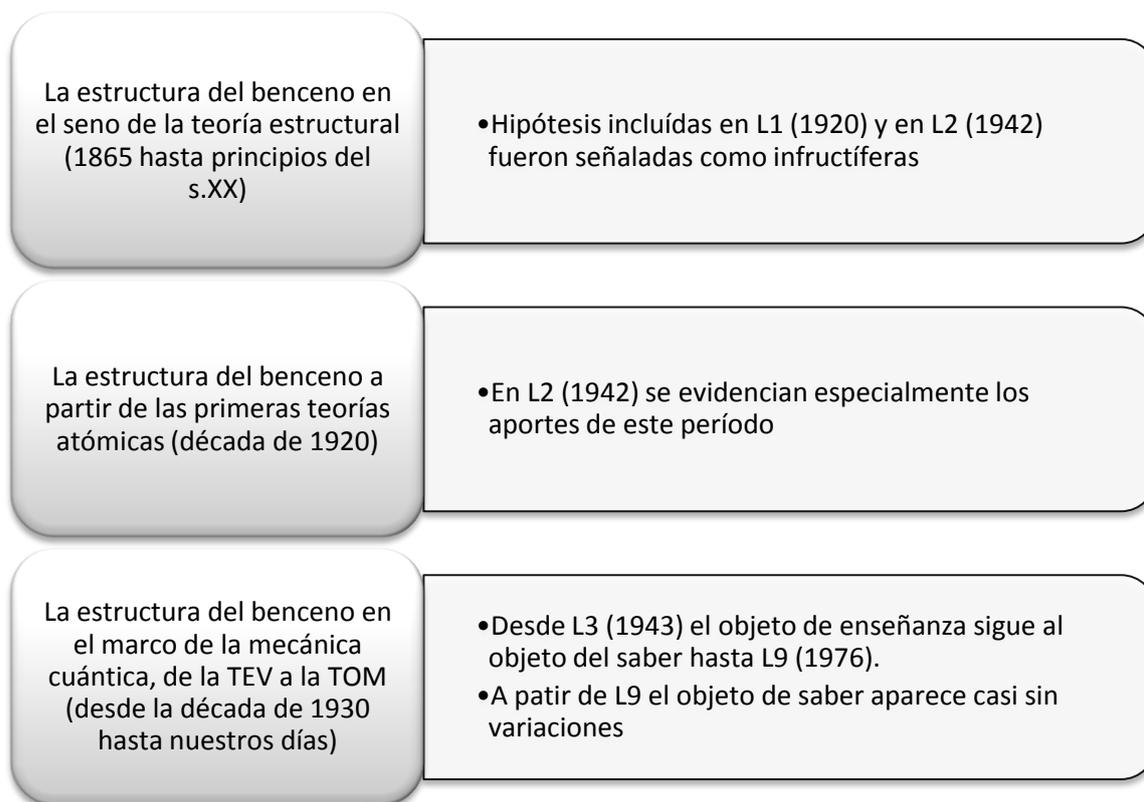


Figura VII-1. La construcción de la estructura del benceno como objeto de saber y su relación con el objeto de enseñanza.

En forma diferente, para el caso de la sustitución electrofílica aromática, no se evidenciaron en la primera transposición didáctica muchos de los aportes de la mecánica cuántica, ni tampoco la complejización de los mecanismos de reacción (Figura VII-2). En los ejemplares analizados datados con posterioridad a 1970 se presentaba con ligeras diferencias un mecanismo de reacción carbocatiónico subsidiario del planteado por Ingold y su grupo el cual es fundamentado gracias a los aportes de la teoría del estado de transición y los estudios mecánico-cuánticos quedan relegados a representaciones pictóricas del modelado molecular de reactivos, productos e intermediarios de reacción.

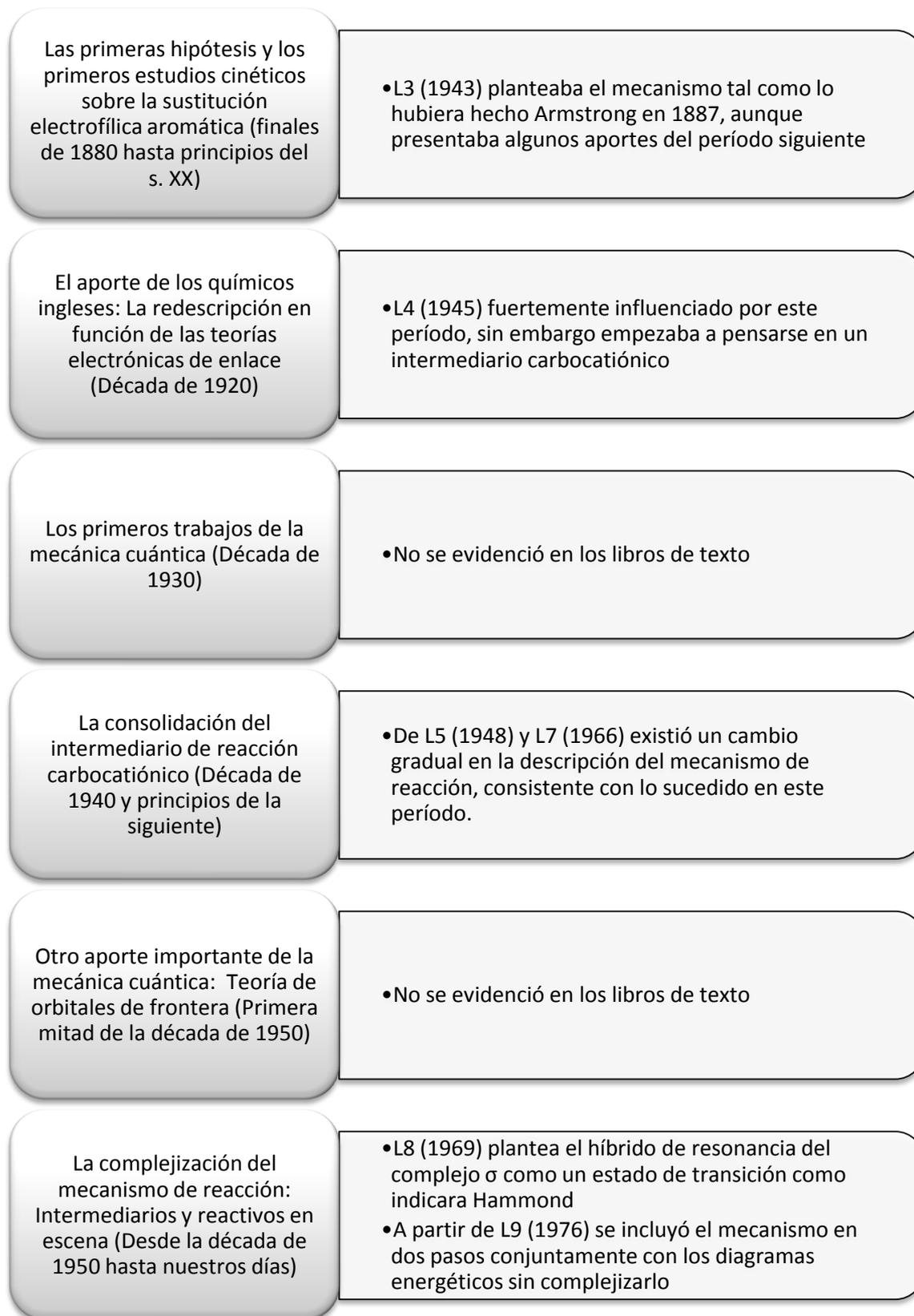


Figura VII-2. Comparación entre los períodos delineados en la construcción del objeto de saber y su primera transposición didáctica en los libros de texto

En este sentido, la transposición didáctica realizada por los autores de los libros de texto sobre la sustitución electrofílica aromática no difiere de la efectuada para otros tópicos de la Química Orgánica en las que se deja de lado los aportes de la Química teórica y se mantienen las fundamentaciones basadas en los aportes de la teoría de enlace de Lewis-Lagmuir (Lafarge, 2010). El hecho de que el tratamiento de la estructura haya seguido más de cerca al objeto de saber podría deberse que el problema de la estructura del benceno no pudo resolverse a partir de las primeras teorías electrónicas de enlace. No obstante, en general en los libros de texto de Química Orgánica, las estructuras de los compuestos se explican alternativamente empleando las aproximaciones desde la TEV y laTOM. Es por esto que las mismas son introducidas en las primeras páginas de los libros, al igual que las estructuras de Lewis y fórmulas estructurales condensadas o representaciones de líneas de enlace (Houseknecht, 2010). De esta manera, la diferencia en los enfoques podría ser más una regla que una excepción.

En forma diferente los libros de Química Orgánica Avanzada, como los escritos por Carey y Sundberg (2007) y, Smith y Marchs (2007), siguen más de cerca el objeto de saber construido por la comunidad científica. De hecho en ellos el mecanismo se complejiza y también se presentan los aportes de la teoría de orbitales de frontera. Igualmente, también se incluyen las representaciones de los híbridos de resonancia descritos por la TEV.

Consecuentemente, sería deliberado el hecho de que los aspectos señalados en la Figura VII-2 no se presenten en los libros de Química Orgánica básica. Los autores estarían intentando simplificar la información incluyendo solamente la que considerarían necesaria para describir en forma global a los compuestos y su reactividad.

Con respecto a la TEV y su inclusión, Brush (1999b) señala que en algunos casos se mantiene solamente con propósitos heurísticos. La predicción de los productos a partir del planteo del híbrido de resonancia intermediario, aunque no constituya un método del todo riguroso, podría ser la causa por la cual se ha sostenido este tipo de aproximación tanto en libros de Química Orgánica básica como avanzada, ya que

permite una adaptación no matemática relativamente simple, imposible con la TOM. Es decir, mantener las representaciones de los híbridos de resonancia en la primera transposición tiene un fin estrictamente didáctico, para que la predicción de los productos pueda razonarse sin acudir a complejas ecuaciones matemáticas.

b. Las relaciones establecidas entre los libros de texto y el saber enseñado en clase.

La influencia de la primera transposición didáctica en el saber enseñado se hizo notar en varios episodios del saber enseñado. Por ejemplo, los docentes al desarrollar el tema de la estructura de los compuestos aromáticos explican a una lista de características la cual comenzó a aparecer en los libros de texto publicados hacia finales del siglo XX y principios del siglo XIX. Además la secuenciación preferida en el saber enseñado parte de la hipótesis oscilante de Kekulé, continuando con la resonancia y finalizando con los aportes de la TOM, tal como se presentara en los libros de texto desde la década de 1970 a partir de la influencia de Coulson. Es decir, el poder persuasivo de este científico trasciende la historia y se evidencia incluso en los discursos docentes.

Un punto importante es el concerniente a las fórmulas empleadas para representar la estructura de los compuestos aromáticos y específicamente la del benceno. También en este caso se pudo observar que la forma en que se emplean en los libros se traslada a las aulas. En ambas transposiciones (en la primera, específicamente a partir de la década de 1980) se enfatiza el rol simbólico de las mismas, destacando los aspectos convencionales y consensuados.

Otro punto de contacto estuvo en las estrategias didácticas empleadas para presentar la sustitución electrofílica aromática. En todos los casos, las docentes compararon el mecanismo de reacción con el de la adición electrofílica, de igual manera que lo realizan los libros de la asignatura desde hace aproximadamente treinta y cinco años.

Además, pareciera ser que con el fin de generar textos didácticos comprensibles durante algunos años, los autores incurrieron en vicios en la transposición didáctica que luego fueron superados aunque esta superación fue variable en la práctica áulica.

Por ejemplo, en el saber enseñado se evidenció la presencia del lenguaje antropomórfico característico de los libros publicados en las décadas de 1970 y 1980. Del mismo modo, al narrar la sustitución electrofílica se indicó que el electrófilo es atacado por el sistema de electrones π del benceno algo que pudo rastrearse también en algunos libros de Química Orgánica.

Tal como advirtiera Laszlo (2002) en algunas de estas versiones del saber a enseñar o de saber enseñado se omitieron las limitaciones que conllevan los sistemas externos de representación, como fue en el caso de presentar a los mecanismos iniciados por ataques nucleofílicos y no interacciones entre las especies reaccionantes siguiendo la lógica de las flechas curvas de movimientos de electrones. Así, se construyeron textos escritos (libros) u orales (docentes) en función de ellos, olvidando que si bien constituyen instrumentos para ayudar al pensamiento ampliando las capacidades cognitivas, son simplificaciones, aproximaciones y no debería confundirse estas representaciones con el mundo submicroscópico ya que no es una copia en el nivel simbólico de la Química. Incluso históricamente, el surgimiento de este último nivel de la Química Orgánica se supedita al modelo submicroscópico y no al revés.

Finalmente, un aspecto propio del CDC en uso es el hecho de reconocer como punto conflictivo para el aprendizaje el significado de las estructuras resonantes y la forma en que se representa el intermediario de reacción, ya que no pudo hallarse este mismo énfasis en los libros de texto analizados. Esto estaría evidenciando un conocimiento sobre los saberes previos de los estudiantes que asisten a las clases de Química Orgánica I de la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

c. Vinculaciones establecidas entre la enseñanza y el aprendizaje.

Para explicar la estructura, el discurso docente se centró en el hecho de que los compuestos aromáticos y específicamente el benceno poseen una estructura plana que permite la deslocalización de los electrones π . Es decir, estos aspectos fueron los que al estar más profusamente relacionados en el texto oral dieron una pista al estudiante para construir su propia representación mental del tema. Sin embargo, el saber aprendido no reparó en dicha centralidad, sino que rescató uno de los aspectos que las docentes reconocieron como más dificultoso y sobre el cual llamaron la

atención de sus estudiantes o evaluaron su comprensión: el cumplimiento de regla de Hückel. Cabe señalar, que los alumnos antes de la clase ya asociaban con la mayor frecuencia a dicho requisito con los que debe presentar un compuesto para ser considerado aromático. Consecuentemente, los saberes previos y las marcas discursivas hicieron que incluso los estudiantes que se prepararon para el examen promocional, reconocieran en sus producciones como central a esta regla. Lo hicieron así a pesar de que en sus apuntes la regla de Hückel aparecía como uno más de los requisitos y no justamente como el principal ni el primero a aplicar. Sin embargo, como demuestran también otras investigaciones (Duffy, 2006) esta confianza en la regla de Hückel es una estrategia habitual que limita otros razonamientos.

No obstante, los conceptos centrales del discurso docente respondieron a los aspectos más conflictivos del modelo mental que poseían los alumnos antes de comenzar las clases como lo fueron la geometría de la molécula (principalmente en lo concerniente a los hidrógenos y a la longitud de enlaces), y la relación entre la aromaticidad y conjugación cíclica y deslocalización electrónica. También lo hicieron, al explicar preferentemente la orbitalización del benceno, ya que tanto la representación del híbrido de resonancia y la fórmula de Robinson eran ya conocidas por los alumnos. Hay que enfatizar el hecho de que los estudiantes no recurrieron generalmente a esta representación para simbolizar al benceno antes de la clase, y tampoco pudieron construirla cuando se explicó verbalmente el procedimiento. Por lo cual sería importante que se empelara el pizarrón simultáneamente con la explicación o se les diera tiempo para que pudieran visualizar esta forma de representar la estructura del benceno.

Las docentes, también, fueron conscientes de que sus estudiantes no comprendían cabalmente el significado de la resonancia. A pesar de eso, algunas de sus explicaciones pudieran no haber sido de ayuda, ya que en el intento de enseñar la forma de representar todas las estructuras resonantes podrían reafirmar la idea de resonancia como equilibrio, generando una confusión similar a la histórica. Además, esto tendría que ser un punto de atención para los docentes, ya que la concepción alternativa es difícil de revertir porque incluso en los casos en que las docentes

destacaron esta diferencia, algunos alumnos no la advirtieron tal como se observó en sus apuntes de clase en los que dos estructuras de Kekulé se relacionaron con una flecha de equilibrio y no de resonancia. De hecho, esta concepción alternativa pudo advertirse también en los exámenes promocionales en el uso de flechas de equilibrio en el planteamiento de híbridos de resonancia intermediarios. Tal vez también haya dificultades en la conceptualización, en la construcción de los significados detrás de símbolos aparentemente sencillos como una doble flecha (equilibrio) o flecha de doble punta (resonancia).

La enseñanza del mecanismo de reacción implicó una mayor cantidad de actos de habla y un propósito comunicacional diferente, más consistente con la construcción guiada de significados. Esto no se reflejó en los apuntes de los estudiantes en los cuales se consignaron solamente actos de habla informativos atendiendo principalmente lo que las docentes escribían en el pizarrón, ya que los alumnos estratégicamente construyeron estos mediadores simbólicos de su aprendizaje como reservorios de información.

En cuanto al planteo del mecanismo de la reacción, el énfasis realizado en la manera en que se rompen y forman los enlaces pudo pasar el filtro perceptivo y llamar la atención de los estudiantes como se observó en las anotaciones particulares en la mayoría de los apuntes. Sin embargo, la escritura del intermediario de reacción fue uno de los aspectos más dificultoso para los estudiantes tal vez por un exceso de confianza en su memoria y su consiguiente saturación en la resolución de los ejercicios/problemas por una aplicación errónea de conceptos aprendidos. En forma diferente, pero consistente con esta confianza en la memorización, las tareas de resolución algorítmica fueron en todos los casos las resueltas con mejores rendimientos.

Cuando el diseño de la tarea conllevaba una selección estratégica de conocimientos previos para resolverlas, sin que esto implicara la recuperación de una representación almacenada de un intermediario de reacción, los errores que se presentaron no estuvieron en la aplicación sino en barreras no específicas del contenido. Este desempeño diferencial también pudo deberse al conocimiento sobre la forma en que

se plantean estructuras de Lewis que liberaría capacidades cognitivas de la memoria de trabajo.

Otro aspecto que refuerza la idea de que los alumnos intentaron recuperar la información previamente almacenada como tal al responder a las tareas y que se relaciona con su forma de consignarla en sus apuntes de clase se presentó al justificar y predecir la reactividad de los derivados del benceno. En más de la mitad de las comparaciones entre el benceno y otro sustrato como la acetofenona o el anisol los estudiantes comenzaron señalando si el sustrato es más o menos reactivo que el benceno y luego justificando la causa. Es decir procedieron de la misma forma en que construyeron los mediadores simbólicos, comenzando sus respuestas por las conclusiones y después señalando los datos y respaldos que posee esta conclusión. Si bien en este caso no implicó mayor consecuencia cuando la tarea fue de mayor demanda cognitiva, como por ejemplo la comparación de la reactividad de dos derivados disustituídos, proceder de esta manera implicó un peor desempeño.

Para finalizar con las relaciones encontradas en este recorrido desde la sustitución electrofílica aromática como objeto de saber hasta el saber aprendido, cabe hacer notar que en este último existe una tendencia a justificar la reactividad principalmente a partir de los efectos propios del sustrato. Esta práctica podría interpretarse como una elección que los estudiantes hacen entre las dos posibles formas de fundamentar la reactividad en función del saber enseñado (hay que contemplar que tanto en las clases como en los libros de texto siguen incluyendo los efectos propios del sustrato para justificar la reactividad aunque en ningún caso se plantea la complejización del mecanismo considerando el rol del complejo π). Sin embargo, también podría ser un emergente de que los estudiantes todavía no lograron una visión mecanística de las reacciones orgánicas. Lo cual también se ve evidenciado en las representaciones realizadas por ellos del intermediario del mecanismo de una sustitución electrofílica aromática sobre un derivado disustituído. En este caso se plantearon los mecanismos en función del producto que esperaban obtener y no al revés y de esta manera persistieron errores no específicos del contenido.

d. Correspondencias en la construcción de modelos consensuados en la historia y las dificultades de aprendizaje de los estudiantes.

Uno de los aspectos que pudo evidenciarse como de difícil construcción en el relato histórico presentado en el Capítulo II fue la idea de resonancia (p. 55). En un primer momento este concepto fue asimilado al equilibrio entre estructuras y durante las décadas de 1930 hasta la de 1950 se fue resignificando y reconstruyendo hasta lo que se conoce hoy en día (Park, 1999). Por lo tanto, no resulta extraño que sea tan difícil redescubrir la concepción errónea que poseen los estudiantes sobre el tema.

Es así que pensar a la resonancia como un equilibrio rápido podría ser definido como un obstáculo epistemológico. Tanto en la historia como en el aprendizaje, debe haber sido más fácil interpretar desde un conocimiento previo como el del equilibrio químico que construir una nueva noción. Además, este tipo de razonamiento permitió interpretar experiencias así como posibilita a los alumnos resolver los problemas/ejercicios en las evaluaciones mediante el funcionamiento económico del cerebro, que utiliza un sistema de explicación rústico y sencillo, por cierto, pero más fácilmente disponible (Astolfi, 1999).

e. La naturaleza de la ciencia en el camino de la construcción del objeto de saber hasta el saber aprendido por los estudiantes.

Un punto relevante en esta tesis ha sido la investigación de los cambios sufridos en la naturaleza de la ciencia. En la construcción del objeto de saber la ciencia se mostró como una actividad eminentemente humana en la que participaron hombres y mujeres de ciencia pertenecientes a diferentes países y escuelas, presentándose controversias y luchas de poder y jugando un papel muy importante en la popularización de los resultados la retórica.

La transposición didáctica realizada por los libros de texto fue variando según la época en la cual el libro fuera editado pudiendo identificarse cuatro períodos. En los editados más contemporáneamente al contexto de descubrimiento la imagen comunicada fue la de una ciencia presente en los laboratorios, colaborativa y que implica un saber provisional. Esta visión de la Química Orgánica es consistente con la de los trabajos científicos que implican revisiones de literatura (Sutton, 1997). A medida que los libros

de texto fueron alejándose temporalmente de la generación de consensos sobre el objeto de saber las visiones de la Química Orgánica que se comunicaron comenzaron a dejar de lado el aspecto colaborativo y luego transmitiendo verdades atemporales que deben ser visualizadas, utilizando un lenguaje como sistema de etiquetaje que sirve para describir el mundo submicroscópico. En lo que va del siglo XXI, existieron algunos cambios auspiciosos en lo concerniente a este aspecto, retomando el conocimiento científico su carácter provisional, presentándose a las evidencias experimentales con función corroboratoria y destacando el rol de la creatividad en la construcción de los conocimientos.

Los cambios entre el primero de los períodos y los siguientes podría justificarse tal como lo hizo Chamizo (2007) señalando que la cantidad creciente de contenidos llevó al alejamiento de los libros de texto de los escenarios de investigación para incluir solamente la información referente a los modelos consensuados de la ciencia. También, pudo haberse producido para diferenciar los públicos a los que van dirigidos. Así los libros de Química Orgánica avanzada continúan siendo más cercanos a los laboratorios de investigación, comunicando una imagen de ciencia similar a los de las primeras ediciones. En cuanto al último cambió puede señalarse que luego de las críticas presentadas desde la didáctica de la ciencia, los autores pudieran haber decidido presentar en sus textos didácticos una Química Orgánica para estudiantes, en la cual se recuperan visiones más contextualizadas histórica y epistemológicamente, así como presentando información sobre las aplicaciones de las reacciones en el futuro profesional.

En tanto los discursos docentes comunicaron los aspectos consensuados empleando los tres primeros niveles de abstracción del lenguaje químico y consecuentemente ubicándose entre los simbólico y lo submicroscópico haciendo muy pocas referencias al nivel macroscópico. Además se plantearon relaciones de las ideas centrales principalmente al interior de la disciplina. Por lo tanto, en el saber enseñado no se evidenció el cambió auspicioso de los libros de texto publicados más recientemente, sino que se prioriza la función predictiva de la Química Orgánica sobre la comunicación de su construcción.

Coherentemente, en los casos que las referencias fueron realizadas, los alumnos tampoco las tuvieron en cuenta al tomar apuntes. Quizás tanto el accionar docente, como el de los estudiantes, estén relacionados a un conocimiento del contexto, en el cual se prioriza el aprendizaje de los conceptos por sobre lo que implica la ciencia.

f. Aportes metodológicos surgidos en este recorrido.

Uno de los resultados más importantes de este trabajo de investigación fue el desarrollo de una nueva metodología para documentar el CDC que se pone en juego en el momento de la clase. Si bien no fue planteado como un objetivo principal de esta tesis, fue necesario su desarrollo debido a las dificultades existentes en cuanto a las aproximaciones al CDC que se emplean en la actualidad y principalmente debido a las características particulares del colectivo docente universitario que no cuenta con la misma formación pedagógica de otros niveles y le resulta más difícil explicitar sus conocimientos didácticos por la falta de vocabulario específico para hacerlo.

Esta metodología resulta mejor que las observaciones de clase debido a que posibilita la relectura y el análisis recursivo. En este sentido puede compararse al uso que se le ha dado al estudio de videos de clases (Tiberghien y Buty, 2007), ya que en ambos casos puede emplearse el análisis del discurso del docente, y así detectar las teorías de la acción en uso en el momento de la clase y no las teoría expuestas.

Tal como se evidenció, esta forma de acercarse al CDC no solamente permitió detectar diferencias individuales, sino también regularidades. Es así que pudieron delimitarse las ideas centrales desarrolladas, la importancia otorgada a cada una en función del tiempo destinado y las estrategias para presentar el contenido.

También permitió observar las diferencias en las teorías de la enseñanza y el aprendizaje en uso para las ideas centrales analizadas, posibilitando la reflexión sobre el rol de la formación y la experiencia docente. Del mismo modo, fue útil para establecer relaciones entre el CDC y la forma que influencia el aprendizaje de los estudiantes.

2. Recomendaciones para la enseñanza.

La didáctica de las ciencias tiene que ver con la planificación, la ejecución y la evaluación de la enseñanza de las ciencias en base a un planteamiento teórico. Es decir, se la puede caracterizar como una *ciencia de diseño*, como una ciencia aplicada que por un lado, produce conocimiento sobre la enseñanza de las ciencias y por otro, intenta que ese conocimiento repercuta de un modo positivo en la práctica áulica (Estany e Izquierdo, 2001). Fue en este sentido que esta tesis se planteó como objetivo, además de conocer y comprender lo que ocurre en las aulas universitarias, reflexionar sobre posibles estrategias de intervención fundamentadas. Por lo tanto, a partir del conocimiento generado sobre la enseñanza y el aprendizaje de un tema central de la Química Orgánica como lo es el de los compuestos aromáticos y su reactividad se pueden plantear formas posibles para mejorar su enseñanza y que lleven a un aprendizaje más profundo del tema por parte de los estudiantes universitarios, así como algunas propuestas para la formación de sus docentes.

Ha quedado bien establecido que una de las fuentes de dificultades para el aprendizaje de la Química Orgánica radica en las particularidades de su contenido. Es decir, su carácter cualitativo que implica un predominio del nivel simbólico, del lenguaje químico, a diferencia de lo que ocurre en otras áreas de la Química las cuales son descritas principalmente en el plano matemático. Así, la enseñanza de la asignatura y consecuentemente la de los compuestos aromáticos está fuertemente atravesada por el uso de representaciones externas, fórmulas químicas, de las cuales los estudiantes deben apropiarse. A la luz de los resultados obtenidos, cabe reflexionar sobre el rol que han tenido las fórmulas en la ciencia y en la educación en ciencias. Pensar sobre el tipo de fórmulas que se utilizan y lo que se destaca de ellas, ya sea su aspecto modélico o su aspecto simbólico. Mientras que en la ciencia se pone en juego principalmente el primero de ellos, en la enseñanza, ya sea en los libros actuales o en las clases, se hace hincapié sobre el segundo. Así los químicos emplearon las fórmulas del benceno o del mecanismo de reacción para representar sus ideas, para comunicarlas y para poder pensar otras, en función de un proceso creativo de construcción de conocimiento conjunto dentro de la comunidad. En tanto, en los libros de texto empleados en la actualidad y en las clases analizadas, se priorizó la

apropiación de los símbolos por parte de los estudiantes, señalando su significado pero sin resaltar la forma en que estas representaciones dieron cuenta de ideas, de modelos submicroscópicos de estructuras y de reacciones químicas surgidos de verdaderos problemas de investigación. Quizás para que los estudiantes pudieran comprender acabadamente el significado de las fórmulas químicas, procesándolas a nivel conceptual, habría que incluir en las explicaciones el modo en que estas representaciones fueron empleándose como modelos y la causa por la cual se mantuvieron algunas de ellas y no otras hasta nuestros días. De esta manera, explicitando la forma en que los científicos pudieron confiar en las representaciones externas para la amplificación de sus capacidades cognitivas, se puede invitar a los estudiantes a imitarlos. Así, se los estaría ayudando a construir sus propios modelos mentales de estructuras y reacciones a partir de las representaciones externas existentes en la cultura química, considerando a los alumnos no como receptores de información, o repetidores de trucos, sino como verdaderos constructores de conocimiento.

Otro origen de dificultades para el aprendizaje de los temas de Química Orgánica se debe a las teorías implícitas y explícitas que sostienen los estudiantes sobre la Química Orgánica y específicamente sobre los compuestos aromáticos y su reactividad. En este caso específico se pudo observar que antes de la clase sostienen modelos mentales incompletos de la estructura del benceno, de lo que constituyen los requisitos para que un compuesto sea considerado aromático y casi desconocen su reactividad. Para que los alumnos puedan generar modelos mentales más acabados de estos conceptos resulta importante por ejemplo relacionar la deslocalización y la resonancia, y estas con la aromaticidad, diferenciar equilibrio de resonancia y destacar las características nucleofílicas de los compuestos aromáticos sobre todo para que puedan relacionar la reactividad con la estructura. Entre estos aspectos señalados, hay que trabajar principalmente la diferenciación entre equilibrio y resonancia ya que como obstáculo epistemológico, hay que ayudar a los estudiantes que sean conscientes del mismo. Por lo tanto, las estrategias que impliquen actividades metacognitiva se hacen fundamentales para redescubrir y reconstruir este modelo mental reflexionando sobre

él, porque solamente así se puede cambiar y reaprender lo que se constituyó en un obstáculo (Pozo, 2008).

A partir de estas ideas previas y teniendo en cuenta el mecanismo de reacción a enseñar, habría que generar actividades que permitieran a los alumnos relacionar la información de manera de no saturar su memoria de trabajo. En este sentido, se hace imprescindible guiar a los estudiantes en la escritura de las estructuras de Lewis contribuyentes al híbrido. Si bien en este caso, las docentes utilizaron diferentes estrategias para presentar la idea central de la sustitución electrofílica aromática, en todos los casos, modelizaron la forma en que se escriben las estructuras resonantes. Tal vez podría pensarse una actividad donde los alumnos fueran quienes intenten escribirlas retomando sus conocimientos previos sobre las estructuras de Lewis. Así, se propiciaría el razonamiento frente a la memoria repetitiva y estéril promoviendo una visión mecanística propia de la Química Orgánica en lugar de una estática

También, se hace importante reflexionar sobre el objeto de enseñanza, sobre todo si se tiene en cuenta que los libros de texto no han variado grandemente desde mediados de 1970. Sería pertinente por lo tanto pensar desde la universidad si los contenidos enseñados son realmente los pertinentes para este contexto, en nuestro caso la formación de farmacéuticos, bioquímicos o licenciados en ciencia y tecnología de alimentos, o amerita una actualización, un cambio, o al menos un criterio de selección particular. Es decir, hacer un uso flexible decidiendo si eso que el libro de texto plantea como objeto a enseñar es justamente lo que se pretende que los alumnos aprendan. El aporte de esta tesis al respecto consiste principalmente en poner en primer plano y hacer visible aspectos que han sido naturalizados a lo largo de los años y consolidado por tradiciones; y que ahora cada quien, cada grupo de docentes está invitado a reflexionar sobre ellos.

Por último, aunque no menos importante, la gran importancia que se le reconoce actualmente a la función docente en el nivel universitario y en especial en esta Facultad a través de la Carrera Docente, hacen necesarios el diseño y la planificación de dispositivos específicos de actualización y perfeccionamiento del personal académico. Así podrán tomar las decisiones que correspondan y revisar sus propias

concepciones tanto sobre los tópicos disciplinares específicos que enseñan como sobre aspectos relativos a la enseñanza y al aprendizaje. Por ejemplo, en esta línea, la metodología empleada en este trabajo de tesis puede ser tomada como modelo y ejemplo, para trabajar las imágenes sobre la naturaleza de la ciencia. Analizar el desarrollo de cierto tema en textos de diferentes ediciones permite reconstruir el camino que recorrieron las ideas hasta llegar a constituirse en hechos científicos o al menos aproximarnos y además identificar posturas epistemológicas subyacentes. Dicho intento de reconstrucción e identificación es formativo en sí mismo; y si bien es recomendable la lectura de fuentes primarias y secundarias, no es estrictamente necesario para una actividad de capacitación. Además, combinando esta actividad con su meta-análisis y la posterior reformulación de alguna tarea de uso habitual se propiciará una vivencia idiosincrásica para poder transformar la enseñanza con propuestas concretas y ofrecerles nuevas oportunidades a los estudiantes para su aprendizaje. Este tipo de actividad de capacitación, también atiende a la diversidad de intereses de los profesores a capacitar y al mismo tiempo no implica una intervención autoritaria, sino que intenta generar estructuras democráticas de participación para que los docentes adquieran los conocimientos y herramientas necesarias para que puedan desarrollar su tarea con elevado grado de profesionalidad, autonomía y autogestión.

3. Perspectivas.

Como todo trabajo de tesis, además de aportar resultados y ampliar los conocimientos sobre determinada área, representa un nuevo punto de partida para continuar la investigación. A partir del trabajo realizado han surgido varios interrogantes y nuevos aspectos que abren nuevas puertas en el campo de investigación de la didáctica de la química. Entre ellos se pueden mencionar los siguientes:

- Particularmente, respecto a la enseñanza de la Química Orgánica en el nivel universitario y para la formación de nuevos docentes en la disciplina, podrían instrumentarse investigaciones aplicadas en las que se evalúen nuevas secuencias didácticas especialmente diseñadas que contemplen aquellos aspectos detectados en este trabajo.

- En el campo de la naturaleza de la ciencia, y en especial referido a la naturaleza de la química, por ser un campo de conocimiento de reciente constitución, queda mucho camino por recorrer. En este sentido, la metodología desarrollada para este trabajo de tesis, constituye un instrumento de suma utilidad para el estudio de los libros de texto, materiales impresos, discursos docentes y hasta puede hacerse extensivo a los materiales y lenguajes utilizados para la enseñanza en medios informáticos, por ejemplo, campus virtuales.
- Uno de los campos con mayor proyección en los últimos tiempos ha sido el estudio del conocimiento didáctico del contenido, con un amplio desarrollo para el nivel secundario de la educación y especialmente en países anglosajones. Por lo tanto, la documentación del CDC en uso en el nivel superior se constituye en una línea de vacancia para la elaboración de insumos altamente necesarios para la formación docente que tendrían un amplio impacto en el contexto iberoamericano. En este sentido, la metodología propuesta en esta tesis empleando el análisis del discurso para el estudio del CDC, representa un gran avance en esta área de investigación. En esta misma dirección, otro enfoque para el estudio del CDC que requiere ser indagado corresponde al impacto de los diferentes escenarios de actuación, considerando las diferencias y las similitudes que podrían aparecer en la enseñanza de un cierto tema, en distintos niveles educativos (secundario, superior, universitario), en diferentes carreras (bioquímica, licenciatura, agronomía, entre otras), en diferentes instituciones (públicas, privadas, por regiones geográficas, entre otras).
- De manera específica el estudio de la influencia del discurso del profesor en la construcción de conocimiento formal y de significados por parte de los estudiantes es un área incipiente de investigación. El análisis de los mediadores simbólicos que pueden generar los estudiantes puede arrojar luz sobre las dificultades de aprendizaje del conocimiento científico.
- Tomando como eje principal de estudio a los estudiantes y el aprendizaje de las ciencias, quedan pendientes los abordajes que indaguen los modos singulares de construcción de conocimiento sobre la naturaleza de la ciencia y sobre la naturaleza de la Química en particular a partir de las clases y de los libros de texto.

Si bien esta lista no pretendió ser exhaustiva, muestra las posibles líneas de investigación futuras que dan continuidad al trabajo realizado en esta tesis y nutren el campo específico de investigación en didáctica de la Química Orgánica de nivel superior. De esta manera, los nuevos conocimientos construidos en este campo contribuirán al análisis de diversas situaciones de enseñanza y de aprendizaje; y, podrán ser transferidos a acciones concretas que fundamenten posibles cambios curriculares o pedagógicos tendientes a lograr una mejora en la calidad de la enseñanza, promover aprendizajes significativos y duraderos que favorezcan el tránsito curricular evitando el abandono y contribuyendo a la formación de profesionales universitarios comprometidos y responsables.

Referencias bibliográficas.

- Abd-El-Khalick, F., Waters, M. y Le, A. (2008). Representations of Nature of Science in High School Chemistry Textbooks over the Past Four Decades. *Journal of Research in Science Teaching*, 45 (7), 835–855. doi 10.1002/tea.20226
- Abell, S. K. (2008). Twenty Years Later: Does pedagogical content knowledge remain a useful idea? *International Journal of Science Education*, 30 (10), 1405–1416. doi: 10.1080/09500690802187041
- Amossy, R. (1999). La notion d'éthos de la rhétorique a l'analyse du discours. En R. Amossy (Ed.), *Images de soi dans le discours. La construction de l'éthos* (pp. 9–30). Paris: Delachaux et Niestlé.
- Anderson, T. L y Bodner, G. M. (2008) What can we do about 'Parker'? A case study of a good student who didn't 'get' organic chemistry. *Chemistry Education Research and Practice*, 9 (2), 93-101. doi: 10.1039/B806223B
- Andraos, J. (2005). Reaction intermediates in organic chemistry — The “big picture”. *Canadian Journal of Chemistry*, 83 (9), 1415–1431.
- Astolfi, J. P (1999). El tratamiento didáctico de los obstáculos epistemológicos. *Revista Educación y Pedagogía*, 11 (25), 151-171. Disponible en: <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/revistaeyp/index>
- Austin, J.L. (1982) *Cómo hacer cosas con palabras*. Buenos Aires: Paidós.
- Balaban, A., Schleyer, P. y Rzepa, H. (2005). Crocker, Not Armit and Robinson, begat the six aromatic electrons. *Chemical Reviews*, 105 (10), 3436-3447. doi: 10.1021/cr0300946
- Barberà, E., Castelló, M. y Monereo, C. (2004). La toma de apuntes como sistema de autorregulación del propio aprendizaje. En: C. Monereo y J. I. Pozo, *La universidad ante la nueva cultura educativa. Enseñar y aprender para la autonomía* (pp. 93-109). Madrid, España: Editorial Síntesis.
- Barke, H., Hazari, A. y Yitbarek, S. (2009). *Misconceptions in Chemistry. Addressing Perceptions in Chemical Education*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Barlet, R. y Plouin, D. (1997). La dualité microscopique-macroscopique. Un obstacle sous-jacent aux difficultés en chimie dans l'enseignement universitaire. *ASTER*, 25, 143-174. Disponible en: <http://ife.ens-lyon.fr/edition-electronique/archives/aster/web/index.php>

- Barton, D. H. R. (1996). Ingold, Robinson, Winstein, Woodward, and I. *Bulletin for the History of Chemistry*, 19, 43-47. Disponible en: <http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin/index.php>
- Bhattacharyya, G. y Bodner, G. M. (2005). "It Gets Me to the Product": How Students Propose Organic Mechanisms. *Journal of Chemical Education*, 82 (9), 1402-1407. doi: 10.1021/ed082p1402
- Baxter, J. A. y Lederman, N. G. (1999). Assessment and measurement of pedagogical content knowledge. En J. Gess-Newsome and N. G. Lederman (Eds.), *Examining Pedagogical Content Knowledge. The Construct and its Implications for Science Education* (pp. 95-132). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Benfey, O. (Ed.). (1963). *Classics in the Theory of Chemical Combination*. Nueva York, Estados Unidos: Dover Publications, Inc.
- Bensuade-Vincent, B. y Stengers, I. (1997). *Historia de la Química*. Salamanca, España: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.
- Bentley, R. (1999). John Norman Collie: Chemist and Mountaineer. *Journal of Chemical Education*, 76 (1), 41-47. doi: 10.1021/ed076p41
- Berson, J. A. (2006). Kinetics, thermodynamics, and the problem of selectivity: The maturation of an idea. *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (29), 4724 – 4729. doi: 10.1002/anie.200600229
- Betancourt-Pérez, R. y Olivera, L. J. (2010). Assessment of Organic Chemistry Students' Knowledge of Resonance-Related Structures. *Journal of Chemical Education*, 81(5), 547-551. doi: 10.1021/ed800163g
- Blanco, M., Caterina, C., Dal Maso, M., Hedrera, M., Lorenzo, G., Orelli, L., Reverdito, A., Salerno, A y Krichesky, G. (1998). La formación de nuevos docentes como una alternativa a la masividad estudiantil en los cursos universitarios de Química Orgánica. *Información Tecnológica*, 9 (6), 199-203.
- Boch, F. y Piolat, A. (2005). Note Taking and Learning: A Summary of Research. *The WAC Journal*, 16, 101-113. Disponible en: <http://wac.colostate.edu/journal/index.cfm>
- Bodner, G., y Weaver, G. (2008). Research and practice in chemical education in advanced courses. *Chemistry Education Research and Practice*, 9 (2), 81-83. doi: 10.1039/B806596A

- Bonan, L. (2007). *La transposición didáctica de la teoría de convección en el manto en el nivel universitario superior*. Tesis Doctoral, Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- Bonan, L. (2009). Análisis teórico sobre la primera transposición didáctica a través de la teoría de convección en el manto terrestre. *Enseñanza de las Ciencias, Número Extra VIII Congreso Internacional sobre Investigación en Didáctica de las Ciencias*, Barcelona, 2204-2207. Disponible en: <http://ensciencias.uab.es/congreso09/numeroextra/art-2204-2207.pdf>
- Briggs, M. y Bodner, G. (2005). A model of molecular visualization. En J. K. Gilbert (ed.), *Visualization in Science Education* (pp. 61-72). Netherlands: Springer.
- Brock, W. H. (1998) *Historia de la Química*. Madrid, España: Alianza Editorial.
- Brush, S. (1999a) Dynamics of theory change in chemistry: Part 1. The benzene problem 1865-1945. *Studies in History and Philosophy of Science*, 30 (1), 21-79. doi: 10.1016/S0039-3681(98)00027-2
- Brush, S. (1999b) Dynamics of theory change in chemistry: Part 2. The benzene problem 1945-1980. *Studies in History and Philosophy of Science*, 30 (2), 263-302. doi: 10.1016/S0039-3681(98)00028-4
- Bunnet, J. F. (1996). Physical Organic terminology, after Ingold. *Bulletin for the History of Chemistry*, 19, 33-42. Disponible en: <http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin/index.php>
- Bunton, C. A. (1995). C. K. Ingold. A chemical revolutionary. *Pure & Applied Chemistry*, 67 (5), 667-672. Disponible en: <http://iupac.org/publications/pac/>
- Bucat, R. (2004). Pedagogical content knowledge as a way forward: Applied research in chemistry education. *Chemistry Education Research and Practice*, 5 (3), 215-228. doi: 10.1039/B4RP90025A
- Campos, M. y Gaspar, S. (2005). El modelo de análisis proposicional: Estado actual y perspectivas. En M. A. Campos (coord.), *Construcción del conocimiento: En el proceso educativo* (pp. 19-65), México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Cardelli, J. (2004). Reflexiones críticas sobre el concepto de Transposición Didáctica de Chevallard. *Cuadernos de Antropología Social*, (19), 49-61. Disponible en: <http://www.scielo.org.ar/pdf/cas/n19/n19a04.pdf>
- Carey, F. A. y Sundberg, R. J. (2007). *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms* (5ta ed.). Nueva York: Springer Science+Business Media, LLC

- Castelló, M. y Monereo, C. (2005). Student's note-taking as a knowledge construction tool. *L1-Educational Studies in Language and Literature*, 5 (3), 265-285. doi: 10.1007/s10674-005-8557-4.
- Cazden, C. (1997). El discurso en el aula. En M. Wittrock (comp.), *La investigación de la enseñanza, III. Profesores y alumnos* (pp. 627-709) (1ra. ed, 1a reimp.). Barcelona, España: Paidós.
- Chamizo, J. A. (2007). Teaching Modern Chemistry through 'Recurrent Historical Teaching Models'. *Science & Education*, 16 (2), 197-216. doi: 10.1007/s11191-005-4784-4
- Chevallard, Y. (2005). *La transposición didáctica: Del saber sabio al saber enseñado* (3ra. ed, 2da reimp.). Buenos Aires, Argentina: Aique Grupo Editor.
- Cooke, H. (2004). A Historical study of structures for communication of organic chemistry information prior to 1950. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2, 3179-3191. doi: 10.1039/B409980J.
- Cooper, M., Grove, N., Underwood, S. M. y Klymkowsky, M. W. (2010). Lost in Lewis Structures: An Investigation of Student Difficulties in Developing Representational Competence. *Journal of Chemical Education*, 87 (8), 869-874. doi: 10.1021/ed900004y
- Cros, A. (2004) Estrategias retóricas del profesor universitario. El primer día de clase. En: C. Monereo y J. I. Pozo, *La universidad ante la nueva cultura educativa. Enseñar y aprender para la autonomía* (pp. 155-169). Madrid, España: Editorial Síntesis.
- Cyrański, M., Krygowski, T., Katritzky, A. y Schleyer, P. V. (2002). To what extent can aromaticity be defined uniquely? *The Journal of Organic Chemistry*, 67 (4), 1333-1338. doi: 10.1021/jo016255s
- Davenport, D. A. (1996). The Progress of Physical Organic Chemistry as mirrored in the Faraday Society discussions of 1923, 1937, and 1941. *Bulletin for the History of Chemistry*, 19, 13-18. Disponible en: <http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin/index.php>
- de Jong, O., Veal, W. y van Driel, J. (2002) Exploring chemistry teachers' knowledge base. En J. K. Gilbert y otros (Eds.), *Chemical Education: Towards Research-based Practice* (pp. 369-390). The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

- de la Cruz, M., Baudino, V., Caino, G., Ayastuy, R., Ferrero, T., Huarte, M. F. Palacio, M. Reising, A., Scheuer, N. y Siracusa, P. (2000). El análisis del discurso de profesores universitarios en la clase. *Estudios pedagógicos*, 26, 9-23. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07052000000100001&lng=es&nrm=iso
- de Rezende, C. y Silva, C. C. (2007). History and nature of science in brazilian physics textbooks: some findings and perspectives. *Ninth International History & Philosophy of Science Teaching Group Conference*. Disponible en: <http://www.ucalgary.ca/ihpst07/proceedings/IHPST07%20papers/2122%20Silva.pdf>
- Díaz, E. M. (2009). *Prácticas comunicativas e identidad en el aula desde el análisis del discurso*. Tesis que para obtener el grado de Doctora por la Universidad de Santiago de Compostela. Disponible en: <http://dspace.usc.es/handle/10347/2589>
- Di Rísio, C. D., Roverano, M., y Vázquez, I. M. (2006). *Química Básica* (1ra. ed.). Buenos Aires: Educando.
- dos Santos Martins Soares, S. F. (2007). *Auto-regulação da tomada de apontamentos no Ensino Básico*. Tese de Doutoramento em Educação, Área de Especialização de Psicologia da Educação, Instituto de Educação e Psicologia, Universidade do Minho. Disponible en: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/7602?mode=full>
- Duffy, A. (2006). *Students' ways of understanding aromaticity and electrophilic aromatic substitution reactions*. UC San Diego Electronic Theses and Dissertations. Disponible en: <http://escholarship.org/uc/item/8mb6v54x>
- Edwards, D. y Mercer, N. (1994) El conocimiento compartido: El desarrollo de la comprensión en el aula. Barcelona: Paidós.
- Erduran, S. (2005). Beyond philosophical confusion: Establishing the role of philosophy of chemistry in chemical education research. *8th International History, Philosophy and Science Teaching Conference*. Leeds. Disponible en: <http://www.ihpst2005.leeds.ac.uk/papers.htm>
- Estany, A., y Izquierdo, M. (2001). Didactología: Una Ciencia de diseño. *ÉNDOXA: Series Filosóficas*, 14, 13-33. Disponible en: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=178155>
- Estrada, A. (2009). Ethos y pedagogía el marcador de evidencialidad "a ver" en la clase magistral. *Lingüística*, 22, 61-80. Disponible en: http://www.linguisticalfal.org/revista_linguistica.html

- Fenstermacher, G. D. (1989). Tres aspectos de la filosofía de la investigación sobre la enseñanza. En Wittrock, M. C. (comp.) *La investigación de la enseñanza, I. Enfoques, teorías y métodos* (pp. 149-179). Madrid: Paidós.
- Ferguson, R. y Bodner, G. M. (2008). Making sense of the arrow-pushing formalism among chemistry majors enrolled in organic chemistry. *Chemistry Education Research and Practice*, 9 (2), 102-113. doi: 10.1039/B806225K
- Farré, A. S., Blanco, M. M. Shmidt, M. S. y Lorenzo, M. G. (2010). El conocimiento pedagógico de los mecanismos de reacción. *VI Jornadas Internacionales y IX Jornadas Nacionales de Enseñanza Universitaria de la Química*. Facultad de Bioquímica y Ciencias Bioógicas de la Universidad Nacional del Litoral y la Asociación Química Argentina, Santa Fe, 9, 10 y 11 de junio.
- Francoeur, E. (2000). Beyond dematerialization and inscription. Does the materiality of molecular models really matter? *HYLE. International Journal for Philosophy of Chemistry*, 6 (1), 63-84. Disponible en: <http://www.hyle.org/>.
- Fruton, J. S. (2002) Electrons, reaction Mechanisms, and organic Synthesis. En J. S. Fruton, *Methods and Styles in the Development of Chemistry* (pp.188-240). USA : Diane Publishing Co.
- Fukui, K. (1982). The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21 (11), 801-809.
- Gallego, A. P., y Gallego, R. (2007). Historia, Epistemología y Didáctica de las Ciencias: Unas relaciones necesarias. *Ciencia y Educación*, 13 (1), 85-98. Disponible en: <http://www2.fc.unesp.br/cienciaeducacao/>
- García, M. M. (2009). Reformulación parafrástica y no parafrástica y *ethos* discursivo en la escritura académica en español. Contrastes entre escritura experta y escritura universitaria avanzada. *Letras de Hoje*, 44 (1), 46-56. Disponible en: <http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/fale/index>
- García, M. M y Tordesillas, M. (2001). Actos de habla. En: M. M. García Negroni y M. Tordesillas Colado, *La Enunciación en la Lengua. De la deixis a la polifonía* (pp. 114-151), Madrid: Gredos.
- Garritz, A y Trinidad-Velasco, R. (2006). El conocimiento pedagógico de la estructura corpuscular de la materia. *Educación Química*, 17 (x), 114-141. Disponible en: <http://educacionquimica.info/>
- Gero, A. (1954). Kekulé's theory of aromaticity. *Journal of Chemical Education*, 31 (4), 201-202. doi: 10.1021/ed031p201

- Gilbert, J. (2005). Visualization: A metacognitive skill in science and science education. En J. Gilbert (ed.). *Visualization in Science Education* (pp. 9-27). Dordrecht: Springer.
- Gill, A. M. y Whedbee, K. (1997). Rethoric. En T. A. van Dijk (Ed.), *Discourse as Structure and Process. Discourse Studies: A Multidisciplinary Introduction. Volume 1* (pp. 157-184). Great Britain: SAGE Publications.
- Goodwin, W. (2007). Scientific understanding after the Ingold revolution in organic chemistry. *Philosophy of Science*, 74 (3), 386-408. doi: 10.1086/522358
- Goodwin, W. (2010). How do structural formulas embody the theory of Organic Chemistry? *The British Journal for the Philosophy of Science*, 61 (3), 621-633. doi: 10.1093/bjps/axp052
- Graham, L. (1964). A soviet marxist view of structural chemistry: The Theory of Resonance Controversy. *Isis*, 55 (1), 20-31
- Green, G. y Rollnick, M. (2006). The role of structure of the discipline in improving student understanding: The case of organic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 83 (9), 1376-1381. doi: 10.1021/ed083p1376
- Grice, P. (1989). Logic and conversation. H. P. Grice *Studies in the Way of Words* (pp. 22-40). Cambridge, MA: Harvard University Press.
- Grove, N. P., Cooper, M. M., y Rush, K. M. (2012). Decorating with Arrows: Toward the Development of Representational Competence in Organic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 89 (7), 844-849. doi: 10.1021/ED2003934
- Hair Jr., J. F., Black, W. C., Babin, B. J. y Anderson, R. E (2010). *Multivariate Data Analysis* (7ma. ed.). New Jersey: Pearson Prentice Hall..
- Hall, B. y López, M. I. (2011). Discurso académico: *manuales universitarios y prácticas pedagógicas*. *Literatura y Lingüística*, 23, 167-192. doi: 10.4067/S0716-58112011000100010.
- Harris, M. L. (2008). Chemical reductionism revisited: Lewis, Pauling and the physico-chemical nature of the chemical bond. *Studies in History and Philosophy of Science*, 39 (1),78-90. doi:10.1016/j.shpsa.2007.11.006
- Hassan, A., Hill, R. y Reid, N. (2004) Ideas underpinning success in an introductory course in organic chemistry, *University Chemistry Education*, 8 (2), 40-51. Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/rp>

- Hiebert, E. (1959). The experimental basis of Kekulé's valence theory. *Journal of Chemical Education*, 36 (7), 320-327. doi: 10.1021/ed036p320
- Hoffmann, R. y Laszlo, P. (1991). Representation in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30 (1), 1-16. doi: 10.1002/anie.199100013
- Hoffmann, R., Shaik, S. y Hiberty, P. (2003). A Conversation on VB vs MO Theory: A Never-Ending Rivalry? *Accounts of Chemical Research*, 36 (10), 750-756. doi: 10.1021/ar030162a
- Honey, S. L. (2002). Charles C. Price. July 13, 1913 – February 11, 2001. *Organic Syntheses*, 79, 16-19. Disponible en: <http://orgsyn.org/obits/price.pdf>
- Horn, L. R. (2005). Implicature. En L. R. Horn y G. Ward (Eds), *The Handbook of Pragmatics* Blackwell Publishing. Blackwell Reference Online. Disponible en: http://www.blackwellreference.com/subscriber/tocnode.html?id=g9780631225485_5_chunk_g97806312254853
- Houseknecht, J. B. (2010). Topic Sequence and Emphasis Variability of Selected Organic Chemistry Textbooks. *Journal of Chemical Education*, 87 (6), 592–597. doi: 10.1021/ed100168t
- Huertas J. A., Ardura A. and Nieto C., (2008). Como estudiar el papel que el desempeño docente y las formas de comunicación juegan en el clima motivacional del aula. Sugerencias para un trabajo empírico. *Educação*, 31 (1), 9-16. Disponible en: <http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/faced/index>
- Izquierdo, M. (1997). ¿Cómo se escribe sobre los experimentos? Análisis de la función de los experimentos en textos de química del XIX y consecuencias para la enseñanza. En X. A. Fraga Vázquez (coord.) *Ciencias, educación e historia. Actas do V Simposio de Historia e Ensino das Ciências : Vigo, setembro 1995* (pp. 409-416), España: Ediciós do Castro.
- Izquierdo, M. (2005). Estructuras retóricas en los libros de ciencias. *Tarbiya. Revista de Investigación e Innovación Educativa del Instituto Universitario de Ciencias de la Educación. Universidad Autónoma de Madrid*, 36, 11-33. Disponible en: <http://www.uam.es/servicios/apoyodocencia/ice/tarbiya/default.html>
- Izquierdo, M., Márquez, C. y Gouvêa, G. (2006). La función retórica de las narraciones experimentales en los libros de ciencias. Presentación de una pauta de análisis. *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, 6 (2). Disponible en: <http://revistas.if.usp.br/rbpec/index>

- Jacob, C. (2001). Analysis and synthesis. Interdependent operations in chemical language and practice. *HYLE. An International Journal for Philosophy of Chemistry*, 7 (1), 31-50. Disponible en: <http://www.hyle.org/>.
- Japp, F. (1898). Kekulé memorial lecture. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, (73), 97-138. doi: 10.1039/CT8987300097
- Jensen, W. B. (2009). What Is the Origin of Bond Lines? *Journal of Chemical Education*, 86 (7), 791. doi: 10.1021/ed086p791
- Jiménez, M. P. y Erduran, S. (2007). Argumentation in science education: An overview. En: S. Erduran y M. P. Jiménez (eds.), *Argumentation in Science Education: Perspectives from Classroom-Based Research* (pp. 3-27). New York: Springer
- Johnstone, A. H. (1991). Why is science difficult to learn? Things are seldom like they seem. *Journal of Computer Assisted Learning*, 7, 75-83. doi:10.1111/j.1365-2729.1991.tb00230.x
- Johnstone, A. H. (1993). The development of chemistry teaching: A changing response to changing demand. *Journal of Chemical Education*, 70 (9), 701-705, doi: 10.1021/ed070p701
- Johnstone, A. H. (2010). You can't get there from here. *Journal of Chemical Education*, 87 (1), 22-29. doi: 10.1021/ed800026d
- Julian, M. M. (1981). Kathleen Lonsdale and the planarity of the benzene ring. *Journal of Chemical Education*, 58 (4), 365-366. doi: 10.1021/ed058p365
- Justi, R. (1998) A afinidade entre as substâncias pode explicar as reações químicas? *Química Nova na Escola*, 7, 26-29. Disponible en: <http://qnesc.sbq.org.br/index.php>
- Justi, R. y Gilbert, J. K. (1999). History and philosophy of science through models: The case of chemical kinetics. *Science & Education*, 8 (3), 287-307. doi: 10.1023/A:1008645714002
- Kane R., Sandretto S. and Heath C., (2002). Telling half the story: A critical review of research on the teaching beliefs and practices of university academics. *Review of Educational Research*, 72 (2), 177-228. doi: 10.3102/00346543072002177
- Karachalios, A. (2010). *Erich Hückel (1896-1980). From Physics to Quantum Chemistry*. Dordrecht: Springer.

- Katz, M. (1996). Teaching Organic Chemistry via student-directed learning: A technique that promotes independence and responsibility in the student. *Journal of Chemical Education*, 73 (5), 440-445. doi: 10.1021/ed073p440
- Kelly, G. (2007). Discourse in science classrooms. En S. Abell y N. Lederman (Eds.), *Handbook of reserarch on science education* (pp. 443-469). New Jersey: Lawrence Erlbaum Associated, Publishers.
- Kerber, R. (2006). If it's resonance, what is resonating? *Journal of Chemical Education*, 83 (2), 223-227. doi: 10.1021/ed083p223
- Kiewra, K. A. (2002). How Classroom Teachers Can Help Students Learn and Teach Them How to Learn. *Theory Into Practice*, 41 (2), 71-80.
- Kikuchi, S. (1997). A history of the structural theory of benzene-The aromatic sextet rule and Hückel's rule. *Journal of Chemical Education*, 74 (2), 194-201. doi: 10.1021/ed074p194
- Krygowski, T, Cyrański, M., Czarnocki, Z. Häfelingerb, G. y Katritzky, A. (2000). Aromaticity: A theoretical concept of immense practical, *Tetrahedron*, 56 (13), 1783-1796. doi: 10.1016/S0040-4020(99)00979-5
- Labarca, M. (2009). Acerca de la naturaleza de la química: Algunos comentarios. *Educación en la Química*, 15 (2), 89-102.
- Ladhams, M. (2004). *Teaching and Learning About Reaction Mechanism In Organic Chemistry*. Thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry, School of Biomedical and Chemical Sciences, University of Western Australia. Disponible en: <http://repository.uwa.edu.au/>
- Laidler, K. J. and King, M. C. (1983). The development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (15), 2657-2664. doi: 10.1021/j100238a002
- Lafarge, D. (2010). *Analyse didactique de l'enseignement-apprentissage de la chimie organique jusqu'à bac+2 pour envisager sa restructuration*. These de Doctorat Clermont Université – Université Blaise Pascal. Disponible en : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00578419>
- Laszlo, P. (2002). Describing reactivity with structural formulas, or when push comes to shove. *Chemistry Education: Research and Practice*, 3 (2), 113-118. DOI: 10.1039/B2RP90009B
- Lemke, J. (1983). Thematic Analysis: Systems, Structures and Strategies. *Semiotic Inquiry*, 3 (2), 159-187.

- Lemke, J. (1997). *Aprender a Hablar Ciencia. Lenguaje, aprendizaje y Valores*. Barcelona, España: Paidós.
- León, O. y Montero, I. (1997). *Diseño de Investigaciones. Introducción a la lógica de la investigación en psicología y educación*. Madrid, España: McGraw-Hill/ Interamericana de España.
- Levinson, S. (1989). *Pragmática*. Barcelona, España: Teide.
- Litwin, E. (2009). Controversias y desafíos para la universidad del siglo XXI. *Conferencia Innaugural Primer Congreso Internacional de Pedagogía Universitaria*. Secretaría de Asuntos Académicos de la Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires. Disponible en: <http://www.uba.ar/academicos/cipu/>
- Lombardi, O. (2009). El papel de la historia en la enseñanza de ciencias: diferentes aspectos significativos. *Educación en la Química*, 15 (1), 33-40.
- Lombardi, O. y Labarca, M. (2005). The ontological autonomy of the chemical world. *Foundations of Chemistry*, 7 (2), 125–148. doi: 10.1007/s10698-005-9004-4
- Lorenzo, M. G (2001). *Química Orgánica: Su enseñanza y aprendizaje en la Universidad*. Tesis Doctoral, Cátedra de Química Orgánica I, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.
- Lorenzo, M. G. y Pozo, J. I. (2010). La representación gráfica de la estructura espacial de las moléculas: eligiendo entre múltiples sistemas de notación. *Cultura y Educación*, 22 (2), 231-246. doi: 10.1174/113564010791304555
- Lorenzo, M. G. y Rossi, A. M. (2009). Análisis de las estrategias didácticas presentes en el discurso del profesor universitario de química orgánica. En M. A. Campos Hernández (coord.), *Discurso, construcción de conocimiento y enseñanza* (pp. 149-178). México: Instituto de Investigaciones sobre la Universidad y la Educación, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Lorenzo, M. G., Salerno, A. y Blanco, M. M. (2009). ¿Puede aprenderse Química Orgánica en la universidad presenciando una clase expositiva? *Educación Química*, 20 (1), 77-82.
- Loughran, J. Mulhall, P. y Berry, A. (2004). In search of pedagogical content knowledge in science: Developing ways of articulating and documenting professional practice. *Journal of Research in Science Teaching*, 41 (4), 370-391. doi: 10.1002/tea.20007
- Maingueneau, D. (1999). Ethos, scénographie, incorporation. En R. Amossy (Ed.), *Images de soi dans le discours. La construction de l'éthos* (pp. 75-102). Paris: Delachaux et Niestlé.

- Magnusson, S., Krajcik, J. y Borko, B. (1999). Nature, sources, and development of pedagogical content knowledge for science teaching. En J. Gess-Newsome and N. G. Lederman (Eds.), *Examining Pedagogical Content Knowledge. The Construct and its Implications for Science Education* (pp. 95-132). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Marti, E. y Pozo, J. I. (2000). Más allá de las representaciones mentales: la adquisición de los sistemas externos de representación. *Infancia y Aprendizaje*, 90, 11-30.
- Martins, I. (2006). Analisando livros didáticos na perspectiva dos Estudos do Discurso: compartilhando reflexões e sugerindo uma agenda para a pesquisa. *Pro-Posições*, 17 (1, 49), 117-136. Disponible en: <http://mail.fae.unicamp.br/~proposicoes/edicoes/home66.html>
- Mason, H. S. (1943). History of the use of graphic formulas in Organic Chemistry. *Isis*, 34 (4), 346-354.
- Mason, J. (1992). The Admission of the First Women to the Royal Society of London. *Notes & Records of the Royal Society of London*, 46 (2), 279-300. doi: 10.1098/rsnr.1992.0027
- Matthews, M. (1994). Historia, filosofía y enseñanza de las ciencias: La aproximación actual. *Enseñanza de las Ciencias*, 12 (2), 255-277.
- Maxim, P. (2002). Métodos cuantitativos aplicados a las ciencias sociales. México: Oxford University Press.
- Meirieu, P. (2001). *La opción de educar*. Barcelona: Octaedro.
- Miller, M. L. (2007). Pedagogical Content Knowledge. En G. M. Bodner y M. Orgill (Eds.), *Theoretical Frameworks for Research in Chemistry / Science Education* (pp. 86-106). Upper Saddle River, NJ: Pearson Education.
- Moreira, M. A. (2002). *Investigación En Educación En Ciencias: Métodos Cualitativos*. Programa Internacional de Doctorado en Enseñanza de las Ciencias, Texto de Apoyo n° 14, Universidad de Burgos, Departamento de Didácticas Específicas, Burgos, España Instituto de Física , Porto Alegre, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponible en: <http://www.if.ufrgs.br/~moreira/metodoscualitativos.pdf>
- Morrison, R. T. y Boyd, R. N. (1985). *Química Orgánica* (2da. ed.). México: Fondo Educativo Interamericano.

- Mulhall, P., Berry, A. y Loughran, J. (2003). Frameworks for representing science teachers' pedagogical content knowledge. *Asia-Pacific Forum on Science Learning and Teaching*, 4 (2), Article 2. Disponible en: <http://www.ied.edu.hk/apfslt/>
- Mullins, J. J. (2008). Six pillars of Organic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 85 (1), 83-87. doi: 10.1021/ed085p83
- Myers, G. (1992). Textbooks and the sociology of scientific knowledge. *English for Specific Purposes*, 11 (3), 3-17.
- Niaz, M. (2005). ¿Por qué los textos de química general no cambian y siguen una 'retórica de conclusiones'? *Educación Química*, 16 (3), 410-415. Disponible en: <http://educacionquimica.info/>
- Niaz, M. (2012). Filosofía de la química o historia y filosofía de la ciencia como guía para comprender el desarrollo de la química. *Educación Química*, 23 (E2), 244-247. Disponible en: <http://educacionquimica.info/>
- Nye, M. J. (1993). *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines, 1800-1950*. Los Angeles, USA: University of California Press.
- Olah, G. (1971). Mechanism of electrophilic aromatic substitutions. *Accounts of Chemical Research*, 4 (7), 240-248. doi: 10.1021/ar50043a002
- Padilla, K., Ponce-de-León, A. M., Rembado, F. M., Garritz, A. (2008). Undergraduate professors' pedagogical content knowledge: The case of 'amount of substance'. *International Journal of Science Education*, 30 (10), 1389-1404. doi: 10.1080/09500690802187033
- Paoloni, L. (1992). Stereochemical models of benzene, 1869-1875. The conflicting views of Kekulé, Koerner, Le Bel and van't Hoff. *Bulletin for the History of Chemistry*, 12, 10-24.
- Pardo, A. y San Martín, R. (1999). *Análisis de Datos en Psicología II*. Madrid, España: Pirámide
- Park, B. (1999). Chemical Translators: Pauling, Wheland and their strategies for teaching the theory of resonance. *The British Journal for the History of Science*, 32 (1), 21-46. doi: 10.1017/S0007087498003471
- Partington, J. (1945). *Historia de la Química*. Buenos Aires, Argentina: Espasa-Calpe Argentina, S.A.

- Piolat, A., Olive, T. y Kellogg, R. T. (2005). Cognitive Effort during Note Taking. *Applied Cognitive Psychology*, 19 (3), 291–312. doi: 10.1002/acp.1086
- Postigo, Y. y Pozo, J. I. (2000). Cuando una gráfica vale más que 1000 datos: interpretación de gráficas por alumnos adolescentes. *Infancia y Aprendizaje*, 23 (2), 89-110.
- Postigo, Y. y Pozo, J. I. (2004). On the Road to Graphicacy: The learning of graphical representation systems. *Educational Psychology: An International Journal of Experimental Educational Psychology*, 24 (5), 623-644. doi: 10.1080/0144341042000262944
- Pozo, J. I. (1997) *Teorías cognitivas del aprendizaje* (5ª Ed.). Madrid, España: Ediciones Morata.
- Pozo, J. I. (2008). *Aprendices y Maestros. La psicología cognitiva del aprendizaje* (2ª Ed.). Madrid, España: Alianza Editorial.
- Pozo, J. I. y Lorenzo, M. G. (2009). Representing organic molecules: the use of chemical languages by university students. En: C. Andersen, N. Scheuer, P. Pérez, and E. Teubal. (Eds.), *Representational systems and practices as learning tools in different fields of knowledge* (pp. 243-266). London: Sense Publishers.
- Quintanilla, M., Izquierdo, M., y Ardúriz-Bravo, A. (2007). Discusión en torno a una propuesta para introducir la historia de la ciencia en la formación inicial del profesorado de ciencias. En M. Izquierdo, A. Caamaño, y M. Quintanilla (Edits.), *Investigar en la enseñanza de la química. Nuevos horizontes: contextualizar y modelizar* (pp. 173-196). Bellaterra, España: Universitat Autònoma de Barcelona.
- Ramsey, J. L. (2008). Mechanisms and their explanatory challenges in organic chemistry. *Philosophy of Science*, 75 (5), 970–982. doi: 10.1086/594539
- Rapp, D. (2005). Mental models: Theoretical issues for visualizations in science education. En J. K. Gilbert (ed.), *Visualization in Science Education* (pp. 43 60). The Netherlands: Springer.
- Remedi, E.(2000). La institución de la Universidad y la construcción de identidades, *Conferencia dictada en el marco del Seminario "Situaciones y dispositivos institucionales de la formación"* coordinado por la prof. Lidia Fernández-Especialización en Docencia Universitaria. Programa de Formación Docente Continua. Secretaría General Académica. Rectorado. UNNE. Disponible en: http://www.inet.edu.ar/programas/formacion_docente/biblioteca/educ_trabajo.html

- Ridd, J. (2008) Organic pioneer. *Chemistry World*, 5 (12), 50-53. Disponible en: http://www.rsc.org/images/Historical%20profile_tcm18-138980.pdf
- Rocke, A. (1985). Hypothesis and experiment in the early development of Kekulé's Benzene theory. *Annals of Science*, 42 (4), 355-381.
- Rocke, A. (1993a). *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*. Berkeley: University of California Press. Disponible en: <http://ark.cdlib.org/ark:/13030/ft5g500723/>
- Rocke, A. (1993b). Waking up to the facts. *Chemistry in Britain*, 29, 401-402.
- Rocke, A. (2010). *Image and Reality. Kekulé, Kopp, and the Scientific Imagination*. Chicago: The University of Chicago Press.
- Rodríguez, G., Gil, J. y García, E. (1999). *Metodología de la Investigación Cualitativa*. Málaga, España: Ediciones Aljibe.
- Rossi, A. M., Lorenzo, M. G. y Polo, M. P. (2005). Dificultades post-instruccionales de alumnos universitarios en la interpretación del modelo estructural y funcional de la membrana plástica: influencia de los materiales curriculares. En M. A. Campos (coord.), *Construcción del conocimiento: En el proceso educativo* (pp. 181-213). México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rushton, G. T. Hardy, R. C., Gwaltney, K. P. y Lewis, S. E. (2008). Alternative conceptions of organic chemistry topics among fourth year chemistry students. *Chemistry Education Research and Practice*, 9 (2), 122-130. doi: 10.1039/B806228P
- Saltzman, M. (1972). Arthur Lapworth. The genesis of reaction mechanism. *Journal of Chemical Education*, 49 (11), 750-752. doi: 10.1021/ed049p750
- Saltzman, M. (1974). Benzene and the triumph of the octet theory. *Journal of Chemical Education*, 51 (8), 498-502. doi: 10.1021/ed051p498
- Saltzman, M. (1980). The Robinson-Ingold Controversy. Precedence in the electronic theory of organic reactions. *Journal of Chemical Education*, 57 (7), 484-488. doi: 10.1021/ed057p484
- Saltzman, M. (1996). C. K. Ingold's development of the concept of mesomerism. *Bulletin for the History of Chemistry*, 19, 25-32. Disponible en: <http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin/index.php>
- Sánchez, E., Rosales, J. Cañedo, I. y Conde, P. (1994). El discurso expositivo: Una comparación entre profesores expertos y principiantes. *Infancia y Aprendizaje*, 17 (3-4), 51-74. doi: 10.1174/021037094321268868

- Schapira, C. B. y Perillo, I. A. (2007) *Aromaticidad. Sustituciones electrofílicas aromáticas*. Buenos Aires: Cátedra de Química Orgánica I (A), Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.
- Schummer, J. (1998). The chemical core of Chemistry I: A conceptual approach. *HYLE. International Journal for Philosophy of Chemistry*, 4 (2), 129-162. Disponible en: <http://www.hyle.org/>
- Searle, J. R. (1977). Actos de habla indirectos. *Teorema: Revista internacional de filosofía*, 7 (1), 23-54.
- Searle, J. R. (1979). A taxonomy of illocutionary acts. En: J. R Searle, *Expression and Meaning. Studies in the Theory of Speech Acts* (pp. 1-29). New York: Cambridge University Press.
- Searle, J. R. y Vanderveken, D. (1985). Semantical analysis of English illocutionary verb. En: J. R. Searle y D. Vanderveken, *Foundations of illocutionary logic* (pp. 179-216). Cambridge: Cambridge University Press.
- Secretaría de Políticas Universitarias (2009) *Anuario de Estadísticas Universitarias. Argentina 2009*. Disponible en: <http://portales.educacion.gov.ar/spu/investigacion-y-estadisticas/anuarios/>
- Sensevy, G. (2007). Des catégories pour décrire et comprendre l'action didactique. En: G. Sensevy, A. Mercier (dir.), *Agir ensemble, l'action didactique conjointe du professeur et des élèves* (pp.13-51). Rennes : PUR.
- Shorter, J. (1987). Electronic theories of Organic Chemistry: Robinson and Ingold. *Natural Product Reports*, 4, 61-66. doi: 10.1039/NP9870400061
- Shorter, J. (1998). Some pioneers of the kinetics and mechanism of organic reactions. *Chemical Society Reviews*, 27, 355-366. doi: 10.1039/A827355Z
- Shulman, L. (1986). Those who understand: knowledge growth in teaching. *Educational Researcher*, 15, 4-14. doi: 10.3102/0013189X015002004
- Simões, A. (2007). Textbooks as Manifestos: C. A. Coulson after Linus Pauling and R. S. Mulliken. *The Scientist as Educator and Public Citizen: Linus Pauling and His Era. Linus Pauling and his era*. Oregon State University. Disponible en: <http://osulibrary.oregonstate.edu/specialcollections/events/2007paulingconference/video-s1-3-simoes.html>
- Simões, A. (2008a). Chemical Physics and Quantum Chemistry in the twentieth century. En M. J. Nye (Ed.), *The Cambridge History of Science. The Modern Physical*

- and Mathematical Sciences* (Vol. V, pp. 394-412). Cambridge: Cambridge University Press.
- Simões, A. (2008b). A quantum chemical dialogue mediated by textbooks: Pauling's *The nature of the chemical bond* and Coulson's *Valence*. *Notes & Records of the Royal Society*, 62 (3), 259-269. doi: 10.1098/rsnr.2007.0051
- Smith, M. B y March, J. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions Mechanisms, and Structure* (6ta ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Solaz-Portolés, J. J. (2010). La naturaleza de la ciencia y los libros de texto de ciencias: Una revisión. *Educación XX1*, 13 (1), 65-80. Disponible en: <http://www.uned.es/educacionXX1/>
- Souza, K. A. F. D. y Porto, P. A. (2012). Chemistry and chemical education through text and image: Analysis of twentieth century textbooks used in Brazilian context. *Science & Education*, 21 (5), 705-727. doi: 10.1007/s11191-012-9442-z
- Stieff, M. (2007). Mental rotation and diagrammatic reasoning in science. *Learning and Instruction*, 17 (2), 219-234. doi:10.1016/j.learninstruc.2007.01.012
- Sutton, C. (1997). Ideas sobre la ciencia e ideas sobre el lenguaje. *Alambique: Didáctica de las Ciencias Experimentales*, 12, 8-32.
- Talanquer, V. (2004). Formación docente: ¿Qué conocimiento distingue a los buenos maestros de química? *Educación Química*, 15(1), 52-58. Disponible en: <http://educacionquimica.info/>
- Talanquer, V. (2011). Macro, submicro, and symbolic: The many faces of the chemistry "triplet". *International Journal of Science Education*, 33 (2), 179-195. doi: 10.1080/09500690903386435
- Tiberghien, A. y Buty, C. (2007). Studying science teaching practices in relation to learning: Time scales of teaching phenomena. En: R. Pintó and D. Couso (eds.), *Contributions from Science Education Research* (pp. 59–75). Dordrecht: Springer.
- Tiberghien, A., Buty, C. y Le Maréchal, J. F. (2005). Physics teaching sequences and students' learning. In D. Koliopoulos & A. Vavouraki (Eds.), *Science and Technology Education at cross roads: meeting the challenges of the 21st century. The second Conference of EDIFE and the Second IOSTE Symposium in Southern Europe*. (pp. 25-55). Athens, Greece: Association for science education (EDIFE).
- Tiberghien, A. y Malkoun, L. (2010). Analysis of classroom practices from the knowledge point of view: how to characterize them and relate them to students'

- performances. *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, 10 (1). Disponible en: <http://revistas.if.usp.br/rbpec>
- Tomlin, R. S., Forrest, L., Pu M. M. y Kim, M. H. (1997). Discourse Semantics. En T. A. van Dijk (Ed.), *Discourse as Structure and Process. Discourse Studies: A Multidisciplinary Introduction. Volume 1* (pp. 63 - 111). Great Britain: SAGE Publications.
- Tosi, C. L. (2010a). Discursive traditions in the pedagogic discourse. A comparative analysis in three disciplines. *Journal of Language and Literature*, 1 (1), 55-63.
- Tosi, C. L. (2010b). Argumentatividad y polifonía en libros escolares. Un análisis microdiscursivo en libros de texto argentinos. *Álabe*, 2. Disponible en: <http://www.ual.es/alabe>
- Treagust, D. F., Chittleborough, G. y Mamiala, T. L. (2003). The role of submicroscopic and symbolic representations in chemical explanations. *International Journal of Science Education*, 25 (11), 1353–1368. doi: 10.1080/0950069032000070306
- Vanderveken, D. (2011). Towards a Formal Discourse Pragmatics. *Florida Artificial Intelligence Research Society Conference*, Disponible en: <http://www.aaai.org/ocs/index.php/FLAIRS/FLAIRS11/paper/view/2630/3024>
- van Dijk. T. A. (1985) Semantic Discourse Analysis. En T. A. van Dijk, *Handbook of Discourse Analysis, Vol. 2* (pp. 103-112) London: Academic Press.
- van Dijk, T. A. (1996). La pragmática del discurso. En T. A. Van Dijk, *Estructuras y Funciones del Discurso. Una introducción interdisciplinaria a la lingüística del texto y a los estudios del discurso* (10ma ed. en español, pp. 58-76), México: Siglo XXI.
- Walker, O. J. (1939). August Kekulé and the benzene problem. *Annals of Science*, 4 (1), 34-46. doi: 10.1080/00033793900201081
- Wasacz, J. D. (2010) *Organic chemistry preconceptions and their correlation to student success*. Thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy, College of Natural and Health Sciences Chemistry and Biochemistry, University of Northern Colorado. Disponible en: <http://adr.coalliance.org/cogru/fez/>
- Wade, L. G. (2004). *Química Orgánica* (5ta. ed.). Madrid, España: Pearson Educación.
- Wheeler, D. M. S. y Wheeler, M. M. (1982). Trends in the Teaching of Organic Chemistry : A survey of some textbooks. *Journal of Chemical Education*, 59 (10), 863-865. doi: 10.1021/ed059p863

- Wilson, D. y Sperberg, D. (2005). Relevance Theory. En L. R. Horn y G. Ward (Eds), *The Handbook of Pragmatics*. Blackwell Publishing, Blackwell Reference Online. Disponible en: http://www.blackwellreference.com/subscriber/tocnode.html?id=g9780631225485_chunk_g978063122548529
- Wiswesser, W. J. (1989). Johann H Josef Loschmidt (1821-1895): a forgotten genius. Benzene rings and much more in 1861. *Aldrichimica Acta*, 22 (1), 17-19. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/aldrichimica-acta.html/>
- Wotiz, J. y Noe, C. (1993). August Kekulé and Jhosef Loschmidt. En J. Wotiz (Ed.), *The Kekulé Riddle. A Challenge for Chemists and Psychologists*. (1ra. ed., págs. 221-245). Vienna, Illinois: Cache River Press.