

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico¹

PERIODO ²: 2010-2011

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: Rigotti

NOMBRES: Graciela Ester

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): lagriotti@yahoo.es

2. TEMA DE INVESTIGACION

"Estructura y reactividad de sólidos cristalinos"

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 1980

ACTUAL: Categoría: Adjunto S/D desde fecha:

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: UNLP - Instituto de Física La Plata (IFLP)

Facultad: Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

Departamento: Física

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: 1 y 115 N°:

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Cargo que ocupa:

5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

¹ Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

Firma del Director (si corresponde)

Firma del Investigador

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

- En los últimos años ha crecido el desarrollo de la síntesis de polímeros de coordinación, principalmente por sus posibilidades de generar estructuras multidimensionales requeridas tanto en los campos de la bioquímica como de la industria farmacéutica, y su aplicación potencial en dichas áreas.

(Iwan M. Influence of preparation conditions on thermal properties of lanthanide benzenepolycarboxylates. J Therm Anal Calorim. 2007, 88, 157–62.

Mojumdar SC, Simon P, Krutosikova A. [1]Benzofuro[3,2-c]pyridine synthesis and coordination reactions. J Therm Anal. Calorim. 2009, 96, 103–9.

Kose DA. Bis(N,Ndiethylnicotinamide)p-chlorobenzoate complexes of Ni(II), Zn(II) and Cd(II). J Therm Anal Calorim. 2009, 95, 247–51, por ejemplo).

Los ácidos piridindicarboxílicos son ligandos adecuados en la formación de dichas estructuras cristalinas, dado que presentan varios átomos con posibilidades de coordinación, como lo son los átomos de O de ambos aniones carboxilato y el N del anillo piridínico.

En las últimas dos décadas se ha estudiado gran cantidad de complejos con metales de transición y lantánidos, que incluyen a los isómeros 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5 del ácido piridindicarboxílico.

Hay pocos trabajos que reporten complejos formados por el ligando 2,5-pydcH₂.

- En tal sentido hemos realizado la determinación de la estructura cristalina y molecular de [Gd(III)(2,5-pydc)(H₂5-pydc)(H₂O)₅].4H₂O, que resultó isoestructural con su homólogo de europio. Hemos trabajado en el análisis térmico diferencial del compuesto, y en cinética de deshidratación en estado sólido, con la finalidad de establecer un mecanismo de reacción para la misma.

- Estudio de los diferentes hidratos cristalinos de complejos de Zn(II) con ácido 2,5-piridinedicarboxílico, determinación de sus estructuras moleculares y deshidratación en fase sólida mediante TGA-DTA; estudios cinéticos.

En un trabajo previo realizado por nosotros, (Elsa E. Sileo, Oscar E. Piro, Graciela Rigotti, Miguel A. Blesa, Alexandre S. de Araujo, Eduardo E. Castellano. Structure and thermal reactivity of Zn(II) salts of isocinchomeric acid (2,5-pyridinedicarboxylic acid. Struct Chem DOI 10.1007/s11224-008-9341-8), se demostró que en el compuesto [Zn(2,5-pydc)(H₂O)₃Zn(2,5-pydc)(H₂O)₂]₂, hay un primer pico endotérmico de deshidratación a 115 °C, donde cada uno de los dos iones Zn octaédricamente coordinados pierden una molécula de agua para dar Zn₄(2,5pydc)₄(H₂O)₈, reteniendo la estructura de jaula, obteniéndose un diagrama de difracción de polvos PXRD, idéntico al del compuesto original.

A 165 °C, luego de la pérdida de cuatro moléculas de agua adicionales, PXRD indica la formación de una nueva fase cristalográfica, probablemente con iones Zn tetraédricamente coordinados.

Se trató de realizar la síntesis de este compuesto a fin de estudiar su estructura molecular, y posteriormente un estudio de su cinética de deshidratación en estado sólido, con el objetivo de confirmar (o no) una posible deshidratación topotáctica.

- Estudio de compuestos relacionados a [(2,6-pydc)₂Co₂(H₂O)₅].2H₂O y sus diferentes hidratos, en este momento en etapa de obtención, habiéndose determinado la estructura cristalina y molecular de dicho compuesto.

- Hemos continuado con la revisión de las estructuras de piridincarboxilatos resueltas a fin de poner en claro qué factores intervienen en la formación de dichas estructuras con metales divalentes de transición: posición de los grupos complejantes, tamaño y estructura electrónica del ión metálico, la temperatura de síntesis (que define la posibilidad de generar estructuras metaestables), y el pH (competencia de los iones metálicos por los grupos carboxilato). La comprensión de los factores que determinan las estructuras que adoptan los sólidos es de suma importancia en el diseño racional de materiales funcionales, que puedan actuar como secuestrantes de iones, adsorbentes, catalizadores o vehículos de liberación cinéticamente controlada.

- Se ha continuado con la escritura de un libro de Química Inorgánica con fines docentes y de divulgación, en coautoría, adjuntándose copia de algunos capítulos al final de este informe. Punto 10.2.

Técnicas utilizadas: Difracción de rayos X en muestras mono y policristalinas (LANADI); espectroscopía Raman e IR; microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido; gravimetría isotérmica (en colaboración con el Dpto. de Química de Reactores, CNEA y el INQUIMAE, UBA); difracción de monocristal (en colaboración con el Instituto de Física de Sao Carlos, Sao Paulo, Brasil).

Dificultades encontradas:

1- Dificultad en la obtención de datos experimentales debido a variados desperfectos en los sistemas de vacío y alto vacío (bomba termonuclear) del difractor de monocristal, Enraf Nonius CAD4 con ánodo rotatorio, LANADI, fuera de servicio durante un período muy prolongado, y en la actualidad reemplazado por el nuevo difractor de monocristal con detector CCD, XcaliburE (Oxford), con goniómetro de 4 círculos kappa, adquirido por el LANADI mediante subsidio del CONICET. Este equipo presentó problemas relacionados con el calentamiento del motor de una de las bombas de agua, que fue reemplazada persistiendo el problema. Este desperfecto fue solucionado cuando se descubrió que la falla estaba en uno de los estabilizadores, que enviaba una tensión demasiado elevada al motor. Otra dificultad adicional fue el mal funcionamiento de una válvula en el circuito de agua de enfriamiento.

2- Dificultades en la obtención de monocristales de los compuestos bajo estudio, debido principalmente a la existencia de diferentes hidratos que cristalizan en condiciones muy similares de temperatura, pH, etc., y a la coexistencia de diversas fases en una misma cristalización, con la consecuente demora en la obtención de muestras puras.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.1.1. "Structure and thermal reactivity of Zn(II) salts of isocinchomeric acid (2,5-pyridinedicarboxylic acid)". Elsa E. Sileo, Oscar E. Piro, Graciela Rigotti, Miguel A. Blesa, Alexandre S. de Araujo and Eduardo E. Castellano. Struct. Chem., 19, 651–

657. Abstract: The synthesis, an improved refined crystal and molecular structure re-determination, and the thermal decomposition behavior of two Zn(II) derivatives of isocinchomeric acid (2,5-pyridinedicarboxylic acid or H22,5-pydc) are presented. $[Zn(2,5-pydc)(H_2O)_3Zn(2,5-pydc)(H_2O)_2]_2$ (1) crystallizes in the triclinic P-1 space group with $a = 7.106(2)$, $b = 11.450(2)$, $c = 11.869(1)$ Å, $\alpha = 107.29(1)^\circ$, $\beta = 104.08(1)^\circ$, $\gamma = 90.32(2)^\circ$, and $Z = 2$. $[Zn(2,5-pydc)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (2) is orthorhombic (P212121 space group), with $a = 7.342(1)$, $b = 9.430(1)$, $c = 13.834(2)$ Å, and $Z = 4$. The structures were refined to agreement R1-factors of 0.0315 (1) and 0.0336 (2). Complex (1) is arranged as molecular $Zn_4(2,5-pydc)_4(H_2O)_{10}$ tetramers, the cages of which define channels that remain unblocked by anions. Compound (2) is polymeric with $Zn(2,5-pydc)(H_2O)_2$ and $Zn(2,5-pydc)(H_2O)_3$ units linked through bridging ligands. Both compounds were synthesized under mild conditions in aqueous media, without need to resort to hydrothermal media. Changing the pH from 4.51 to 5.75 suffices to direct the chemical processes toward the orthorhombic compound rather than to the triclinic one. Keywords 2,5-Pyridinedicarboxylate _ Isocinchomeronate _ Zinc _ Structure _ Thermal properties. Mi participación: obtuve los datos de difracción de monocristal de una de las estructuras (que hubo que remediar en el LANADI), resolví y refiné ambas estructuras cristalinas y moleculares. Calculé distancias y ángulos relevantes, dimensiones de los canales en la estructura. Confeccioné tablas y figuras. Participé en la síntesis y en la interpretación de la descomposición térmica. Realicé el análisis completo del empaquetamiento cristalino y participé de las discusiones

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION. *Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.*

7.3.1. Estudio de los diferentes hidratos cristalinos de complejos de Zn(II) con ácido 2,5-piridinedicarboxílico, determinación de sus estructuras moleculares y deshidratación en fase sólida mediante TGA-DTA; estudios cinéticos.

Se realizó la síntesis y determinación de la estructura cristalina del compuesto $[Zn(II)(2,5-pydc)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$. $P1\bar{1}$, $a=7.084(8)$; $b=8.326(5)$; $c=11.450(6)$ Å; $\alpha=107.11(1)^\circ$; $\beta=102.76(2)^\circ$; $\gamma=99.55(1)^\circ$. Este trabajo está finalizado en cuanto a la determinación de su estructura molecular, pero como ha resultado isoestructural con otro publicado: Polyhedron 28 (2010) 2127-2133, hemos decidido (a pesar de que fue enviado), agregar los estudios de deshidratación en estado sólido, para conformar un nuevo trabajo. Fue enviado a Acta Cryst. C, Crystal Structure Communications.

7.3.2. Se cristalizó y determinó la estructura molecular de $[(2,6\text{-pydc})_2 \text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, enviado a Acta Cryst. C, Crystal Structure Communications. Grupo espacial P21/c. Cell parameters are: $a = 8.383(1)$, $b = 27.386(1)$, $c = 9.605(6)$ Å, $\beta = 98.26(1)^\circ$, $Z = 4$. Resultó un compuesto binuclear donde los iones $\text{Co}(1)$ and $\text{Co}(2)$ están formando puente a través de un grupo carboxilato. El $\text{Co}(1)$ está hexacoordinado a 2 grupos dipicolinatos, y el $\text{Co}(2)$ está coordinado a 5 moléculas de agua. El compuesto forma canales a lo largo del eje c .

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

7.4.1 Hemos realizado la determinación de la estructura cristalina y molecular de $[\text{Gd}(\text{III})(2,5\text{-pydc})(\text{H}_2,5\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que resultó isoestructural con su homólogo de europio. Hemos trabajado en el análisis térmico diferencial del compuesto, y en cinética de deshidratación en estado sólido, con la finalidad de establecer un mecanismo de reacción para la misma. En este compuesto se forman unidades monoméricas que contienen dos ligandos aniónicos bidentados y cinco moléculas de agua. Por estequiometría, uno de los ligandos o una de las moléculas de agua, debe estar protonado, no habiéndose podido determinar la ubicación por difracción de rayos-X. El poliedro de coordinación del Gd está constituido por el N de cada uno de los dos ligantes, un átomo de O de cada ión carboxilato en posición 2-, y cinco moléculas de agua de hidratación. El carboxilato en posición 5- no coordina al Gd y en cambio contribuye a generar puentes de H con las moléculas de agua de hidratación, formando una red de puentes de hidrógeno entre cadenas de anillos aromáticos, que están orientadas a lo largo del eje b de la celda. El complejo de Gd se obtiene como un compuesto estable deshidratado a 320 K. Las moléculas de agua se pierden en un solo estadio de deshidratación. Este compuesto anhidro es estable hasta los 690 K, temperatura a la cual se descompone a oxalato; a los 765 K a carbonato y a 870 K al óxido respectivo (Gd_2O_3).

7.4.2. Estudio de los diferentes hidratos cristalinos de complejos de $\text{Zn}(\text{II})$ con ácido 2,5-piridinedicarboxílico, determinación de sus estructuras moleculares y deshidratación en fase sólida mediante TGA-DTA; estudios cinéticos de $[\text{Zn}(\text{II})(2,5\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizando métodos no isotérmicos, aplicando el método isoconversional propuesto por Wall-Flynn-Ozawa sobre las curvas TG. Así puede obtenerse información relativa a la energía de activación (E_a kJ mol $^{-1}$) versus el grado de conversión (α) tanto como el factor preexponencial ($\ln A$ min.). Este método isoconversional puede utilizarse para obtener información cinética consistente y confiable y además evita la utilización de modelos cinéticos explícitos.

7.4.3. Reseña sobre estructuras cristalinas y moleculares de piridincarboxilatos. Hemos continuado con la revisión de las estructuras de piridincarboxilatos resueltas a fin de poner en claro qué factores intervienen en la formación de dichas estructuras con metales divalentes de transición: posición de los grupos complejantes, tamaño y estructura electrónica del ión metálico, la temperatura de síntesis (que define la posibilidad de generar estructuras metaestables), y el pH (competencia de los iones metálicos por los grupos carboxilato). La comprensión de los factores que determinan las estructuras que adoptan los sólidos es de suma importancia en el diseño racional de materiales funcionales, que puedan actuar como secuestrantes de iones, adsorbentes, catalizadores o vehículos de liberación cinéticamente controlada. Las estrategias de síntesis deben tener en cuenta las propiedades de las moléculas que deben dar origen al material final, y en particular a los fenómenos cinéticos de control de la evolución de precursores. En particular

las condiciones hidrotermales, muchas veces empleadas porque permiten procesos de síntesis más rápidos, pueden conducir a estructuras que no son las buscadas. La información contenida en esta reseña debería servir de base para la elección correcta de estructuras y métodos de síntesis. Se realizó una revisión exhaustiva de la base de datos Cambridge Structural Database System CCDC. Esto implicó una lectura crítica de más de 700 trabajos publicados.

7.5 COMUNICACIONES. *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS. *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

7.6.1. El LANADI realiza servicios a terceros, tanto en las técnicas de difracción de muestras policristalinas como de monocristal. He participado en la elaboración de numerosos informes de carácter reservado, dados los desarrollos tecnológicos en marcha y/o la inminente publicación de trabajos científicos por parte de las instituciones solicitantes (CINDECA, UBA, CIDCA, IFLP, diversas consultas particulares).

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

8.2 PATENTES O EQUIVALENTES. *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

8.5 *Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.*

9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS. *Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.*

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

10.2 DIVULGACIÓN

10.2.1. Preparación del segundo manuscrito del libro "Química Inorgánica Descriptiva", en colaboración. Se adjunta copia de algunos capítulos, en redacción.

Parte A. CONCEPTOS GENERALES.

1. Estructura Atómica.
2. Propiedades Periódicas.
3. Enlace Químico: Gases Inorgánicos.
4. Enlace Químico: Sólidos Inorgánicos.
5. Soluciones Líquidas: el Agua y las Soluciones Acuosa.
6. Aspectos Termodinámicos de la Química Inorgánica.
7. Reacciones en Fase Gaseosa: Consideraciones Cinéticas.
8. Reacciones en Solución: Reacciones Ácido-Base.
9. Reacciones en Solución: Reacciones de Precipitación.
10. Reacciones en Solución: Reacciones Redox.
11. Reacciones en Solución: Reacciones de Complejación.
12. Reacciones en Fase Sólida.
13. Radioquímica.

Parte B. ESTUDIO SISTEMÁTICO.

14. Hidrógeno.
15. Oxígeno.
16. Gases Nobles.
17. Metales Alcalinos.
18. Metales Alcalino-Térreos.
19. Halógenos.
20. Calcógenos.
21. Metales de Transición.
22. Tetraos.
23. Trios.

11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES. *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*

12. DIRECCION DE TESIS. *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS. *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO. *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

15.1 Comisión de Investigaciones Científicas, Subsidio Institucional para Investigadores, \$ 4.200, año 2011.

15.2. Comisión de Investigaciones Científicas, Subsidio Institucional para Investigadores, \$ 5.600, año 2012.

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO. *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO. *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES. *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

He proseguido con el desarrollo teórico de modelos de nucleación superficial y crecimiento para reacciones en estado sólido, a fin de adaptar las ecuaciones matemáticas propuestas anteriormente (M. Bianchet, G. Rigotti and M.A. Blesa, Solid State Ionics 42, (1990) 21-27), a la deshidratación topotáctica del compuesto $[Zn(2,5-pydc)(H_2O)_3Zn(2,5-pydc)(H_2O)_2]_2$.

Este modelo implica algunas suposiciones básicas, a saber:

- Cristales laminares y nucleación en las caras perimetrales pero no en las basales.
- La densidad superficial de la nucleación potencial es uniforme e independiente de la forma cristalina.
- Los núcleos crecen anisotrópicamente; las constantes de crecimiento lateral y normal son en general diferentes pero constantes.
- La forma geométrica de los núcleos está determinada por el parámetro λ , la dimensionalidad de crecimiento lateral ($\lambda = 1, 2$) y σ es el factor de forma.

Este desarrollo debe ser evaluado por mis pares y seguramente ajustado y discutido, por lo cual no me ha parecido oportuno incluirlo todavía como trabajo terminado.

Completé la postulación del desarrollo matemático para el caso más general que implica la remoción de algunas de las restricciones del modelo de Avrami, y que en casos límite conduce a expresiones del tipo Avrami donde el exponente n varía entre 1 y 2.

En cuanto a la faz experimental que acompaña a esta postulación teórica, hemos tropezado nuevamente con la dificultad de obtener el compuesto pentahidratado mencionado, libre del monómero $[Zn(2,5-pydc)(H_2O)_2] \cdot H_2O$, a fin de realizar las medidas termogravimétricas y observaciones microscópicas que nos permitan confirmar el modelo teórico de nucleación y crecimiento supuesto. Hemos obtenido el siguiente compuesto: $[Zn(II)(2,5-pydc)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, del cual se han realizado estudios cinéticos mediante métodos no isotérmicos. Aquí cabe señalar que hemos aplicado el método isoconversional propuesto por Wall-Flynn-Ozawa sobre las curvas TG. Así puede obtenerse información relativa a la energía de activación (E_a kJ mol⁻¹) versus el grado de conversión (α) tanto como el factor preexponencial ($\ln A$ min.). Este método isoconversional puede utilizarse para obtener información cinética consistente y confiable y además evita la utilización de modelos cinéticos explícitos. Mi tarea ha

consistido en desarrollar ecuaciones más simples que permitan aplicar dicho método al compuesto en estudio.

Se ha reportado otro compuesto de Zn que forma la misma corona que el pentahidrato, salvo que en este caso es un tetrahidrato (Acta Cryst. E, 57, (2001) 145), también triclinico, donde los dos Zn presentan coordinación piramidal. (En nuestro caso, recordemos que uno de los Zn presenta coordinación piramidal mientras que el otro octaédrica, debido a la molécula de agua extra). Nos proponemos sintetizar el tetrahidrato, que debería ser un compuesto intermedio entre el penta y el monohidrato, donde la estructura molecular cambia radicalmente.

Este trabajo, si bien está comenzado y ya se ha arribado a un resultado (punto 7.4.2.), requerirá de esfuerzos sostenidos en el tiempo para poder completarse.

21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO. *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

"Estructura y reactividad de sólidos cristalinos".

El plan de trabajo es una continuación del plan propuesto en el período anterior. Se abarcarán diferentes sistemas de sólidos cristalinos, y en particular se continuará con la síntesis del grupo de los carboxilatos de metales de transición y lantánidos, la determinación de sus estructuras cristalinas y moleculares y el estudio sistemático de la deshidratación y termólisis de los mismos. Se pondrá énfasis en el estudio de los monocristales y en las técnicas preparativas de estos compuestos. Se sustituirán grupos carboxilato en otras posiciones del anillo aromático (se ha trabajado con derivados 2,6-, 2,4- y 2,5-), y se pretende sintetizar monocristales de derivados de Cd(II), Zn(II), Mn(II), Mo(II), Ni(II) y Ln(III) a fin de comparar propiedades magnéticas, cambios estructurales, influencia de las diferentes electronegatividades sobre los anillos en la deshidratación de los compuestos; coplanaridad de grupos carboxilatos y anillos aromáticos en relación a las posiciones de sustitución, esquemas de puentes de hidrógeno y poliedros de coordinación de los iones metálicos.

Los compuestos derivados del ácido lutidínico presentan actividad biológica como compuestos inmuno-supresivos y fibro-supresivos. Dado que el rol que desempeña el ácido lutidínico en estos procesos no está perfectamente entendido, el estudio de la química de coordinación con iones metálicos de transición biológicamente importantes, se vuelve un campo muy relevante en la proposición de modelos estructurales para los sistemas biológicos.

Algunos compuestos de ácido dipiridincarboxílico con metales de transición presentan la particularidad de formar polímeros, dando lugar a redes estructurales organometálicas con microporos. Si estas estructuras pueden conservar la porosidad permanente y no colapsar en ausencia de moléculas "huésped", presentarán prometedoras aplicaciones en catálisis, separación, almacenamiento de gases, etc. Comparadas a las zeolitas usadas convencionalmente, estos compuestos presentan la característica de un diseño estructural más flexible y racional a través del control de la arquitectura y funcionalidad de los poros (Nature, 402, (1999), 276-279).

El conocimiento de la estructura cristalina y molecular de los sólidos es de fundamental importancia en relación a la dilucidación de los mecanismos de reacción de los mismos, a nivel microscópico. Este conocimiento es especialmente crucial en el estudio de las reacciones topotácticas, donde se vuelve fundamental, para proponer un mecanismo de reacción, el conocimiento de la relación existente entre las estructuras cristalinas y moleculares del sólido de partida y del sólido producto. Esta herramienta, sumada a las determinaciones cinéticas de las velocidades de reacción, se complementa con observaciones macro y microscópicas a fin de lograr un acabado entendimiento del problema.

El compuesto de Zn(II) sustituido en 2,5- se obtuvo en forma de pentahidrato y se observó, por termogravimetría diferencial, la existencia de otro hidrato de mayor simetría (trihidrato), que por ahora hemos logrado obtener en forma de polvo policristalino. Trataremos de obtener monocristales del trihidrato a fin de relacionar las estructuras de ambos. El pentahidrato, a través de la formación de una corona de Zn y ligandos, constituye una red estructural con microporos donde podrían llegar a incluirse pequeñas moléculas o átomos. Si bien hasta ahora no ha sido posible volver a obtener el pentahidrato puro, ya que aparece mezclado con un monohidrato en todas las preparaciones, se pondrá especial énfasis en esta síntesis que implica un delicado ajuste de las condiciones de cristalización, a fin de llevar a cabo los estudios pertinentes de termogravimetría.

A fin de establecer la relación estructura-reactividad para cada compuesto, y realizar las comparaciones entre los mismos, se pondrá especial empeño en realizar la síntesis de monocristales de reactante y producto/s. Para ello:

- 1) Se continuará con la síntesis de los carboxilatos de metales de transición y lantánidos mencionados más arriba, con diferentes grados de hidratación.
- 2) Se resolverán las estructuras cristalinas y moleculares de los compuestos mencionados en 1), mediante la técnica de difracción de rayos X en monocristal, acompañada de difracción en muestras policristalinas cuando fuese necesario.
- 3) Se continuará con el estudio de las cinéticas de deshidratación de los carboxilatos ya resueltos. Este punto abarca los siguientes pasos:
 - Realización de medidas de pérdida de peso en una termobalanza CAHN -1000, a temperatura constante y a atmósfera controlada. Las mediciones de pérdida de peso se realizarán en general con rampa de calentamiento lineal rápida hasta la temperatura programada, y posterior etapa isotérmica. La pérdida de peso en la etapa de calentamiento es despreciable.
 - Identificación de los perfiles alfa/t con el mecanismo cinético que corresponda, en cada caso. En la etapa isotérmica podrán obtenerse perfiles alfa/t de diversa forma: a) deceleratorios, correspondientes a cinéticas de avance de la interfaz; b) sigmoideos, correspondientes a cinéticas de nucleación y crecimiento.
 - Comparación de los resultados obtenidos con las observaciones realizadas mediante microscopía óptica. Los distintos casos se correlacionarán con las observaciones directas de monocristales al microscopio.
 - Correlación del mecanismo obtenido con la estructura molecular del compuesto reactante.
- 4) Se recurrirá a las técnicas complementarias pertinentes (Espectroscopía Mossbauer, Raman, IR, NMR, difracción en muestras policristalinas, microscopía óptica, microscopía electrónica, etc.)
Como paso esencial para establecer la correlación entre mecanismos de reacción y comportamiento del sólido a nivel microscópico, se requiere el desarrollo de modelos teóricos de nucleación superficial y crecimiento para reacciones en estado sólido, tarea que se emprendió en este período, con resultados ya obtenidos, y que se planea continuar durante el período 2012-2013. Para una explicación somera de la propuesta, remitirse al punto 20, y a la copia de los trabajos de los puntos 7.4.2.-

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
 - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).

- b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período".
- c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
 - a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.qba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.