

XIII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**7 al 10 de Abril de 2003
- Bahía Blanca / Argentina -**

aiifq

Asociación Argentina de
Investigación Fisicoquímica
25° Aniversario



Universidad Nacional
del Sur

LIBRO DE RESUMENES Tomo I

*En adhesión al 175° Aniversario
de la fundación de la ciudad de Bahía Blanca*

C I D E P I N T

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

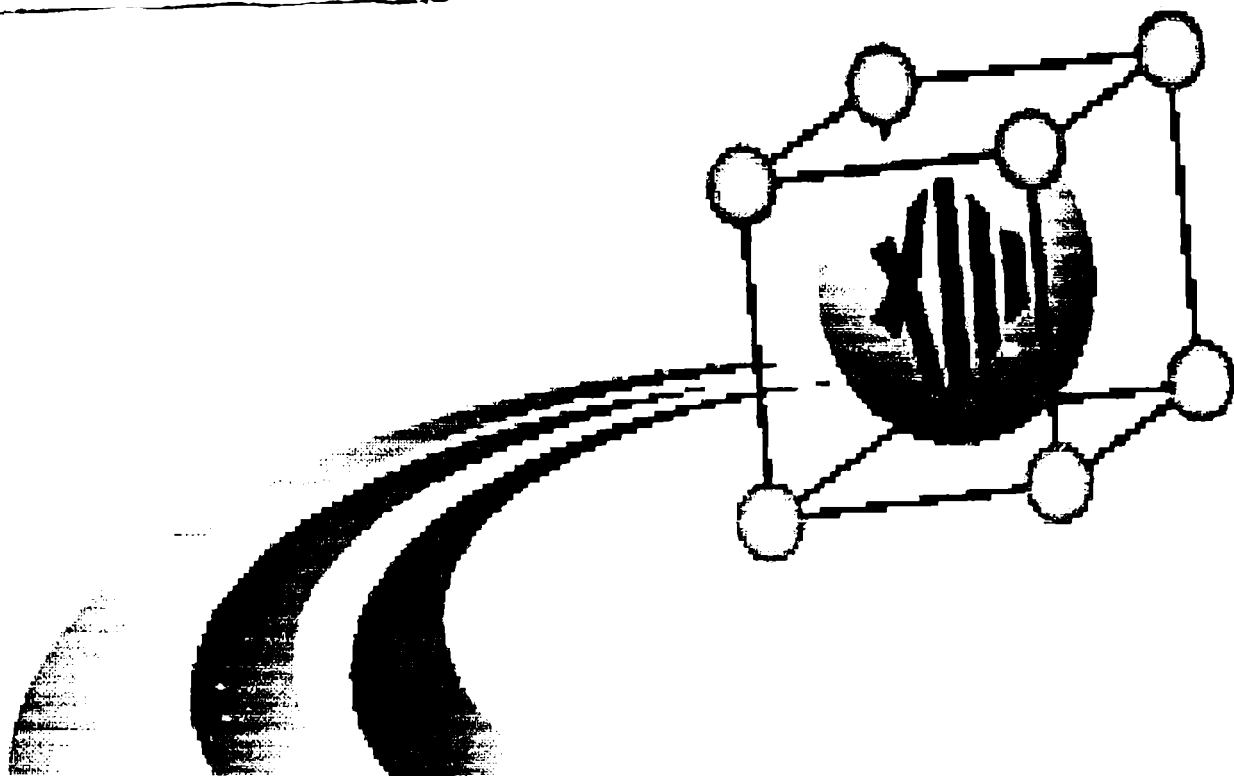
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS

CIC - CONICET

M - 121 y 122

1900 La Plata

LIBRO DE RESÚMENES / TOMO I



XIII

**Congreso Argentino
de Físicoquímica y
Química Inorgánica**

BAHÍA BLANCA – BUENOS AIRES – ARGENTINA

7 AL 10 DE ABRIL DE 2003

aaifq

ASOCIACIÓN ARGENTINA
DE INVESTIGACIÓN FÍSICOQUÍMICA



UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL SUR

19
C62
L2764a)

C I D E P I N T
DOCUMENTACION CIENTIFICA

N.º L2764 a)

abril 2003

XIII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA Y QUIMICA INORGÁNICA

INDICE GENERAL

TOMO I

TITULO	PAGINA
INDICE	I
AUSPICIANTES	II
AUTORIDADES	III
EDITORES	IV
CONFERENCIAS PLENARIAS	2
CONFERENCIAS SEMIPLENARIAS	13
SECCION A: CINÉTICA Y FOTOQUÍMICA	29
SECCIÓN B: SUPERFICIES Y CATÁLISIS	70
SECCIÓN C: QUÍMICA TEÓRICA, ESPECTROSCOPÍA Y ESTRUCTURA	145

TOMO II

SECCIÓN D: ELECTROQUÍMICA BÁSICA Y APLICADA	188
SECCIÓN E: TERMODINÁMICA Y FENÓMENOS DE TRANSPORTE	255
SECCIÓN F: FISICOQUÍMICA DE SÓLIDOS	272
SECCIÓN G: FISICOQUÍMICA GENERAL	292
SECCIÓN H: BIOFISICOQUÍMICA	319
SECCION I: SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS INORGÁNICOS	341
ÍNDICE POR AUTORES	376

XIII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

AUSPICIAN ESTE CONGRESO

➤ **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

➤ **FONDO PARA LA INVESTIGACION CIENTIFICA Y
TECNOLOGICA (FONCYT)**

➤ **CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET)**

➤ **COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA
PROV. DE BUENOS AIRES (CIC)**

➤ **MUNICIPALIDAD DE BAHIA BLANCA**

➤ **ASOCIACION INDUSTRIAL QUIMICA DE BAHIA BLANCA**

XIII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA Y QUIMICA INORGÁNICA

Bahía Blanca, 7 al 10 de abril de 2003

COMITÉ CIENTÍFICO

Dr. Alberto Capparelli
Dr. Carlos Cobos
Dr. Aníbal Di Salvo
Dr. Roberto Fernández Prini
Dr. Julio Ferrón
Dr. Vicente Macagno
Dr. Eduardo L. Varetti
Dr. Giorgio Zgrablich

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente:

Dr. Julio C. Bazán

Secretarios:

Dr. Jorge B. Bessone
Dra. María M. E. Duarte
Ing. Carlos E. Mayer
Dr. Pablo C. Schulz

Vocales:

Dr. Nelson J. García
Dra. Silvana G. García
Dra. María E. Gschaider
Dra. María R. Prat
Dra. Rosa S. Pettigrosso
Dr. Oscar V. Quinzani
Dr. Rubén A. Montani
Dra. Elsa H. Rueda
Dra. Silvana B. Saidman
Dra. Aurora E. Sagua
Dr. Daniel R. Salinas
Dra. Mariela E. Sola
Lic. M. Cecilia Ballesteros
Lic. Gabriela M. Lescano
Lic. María C. Maffi



XIII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA Y QUIMICA INORGÁNICA

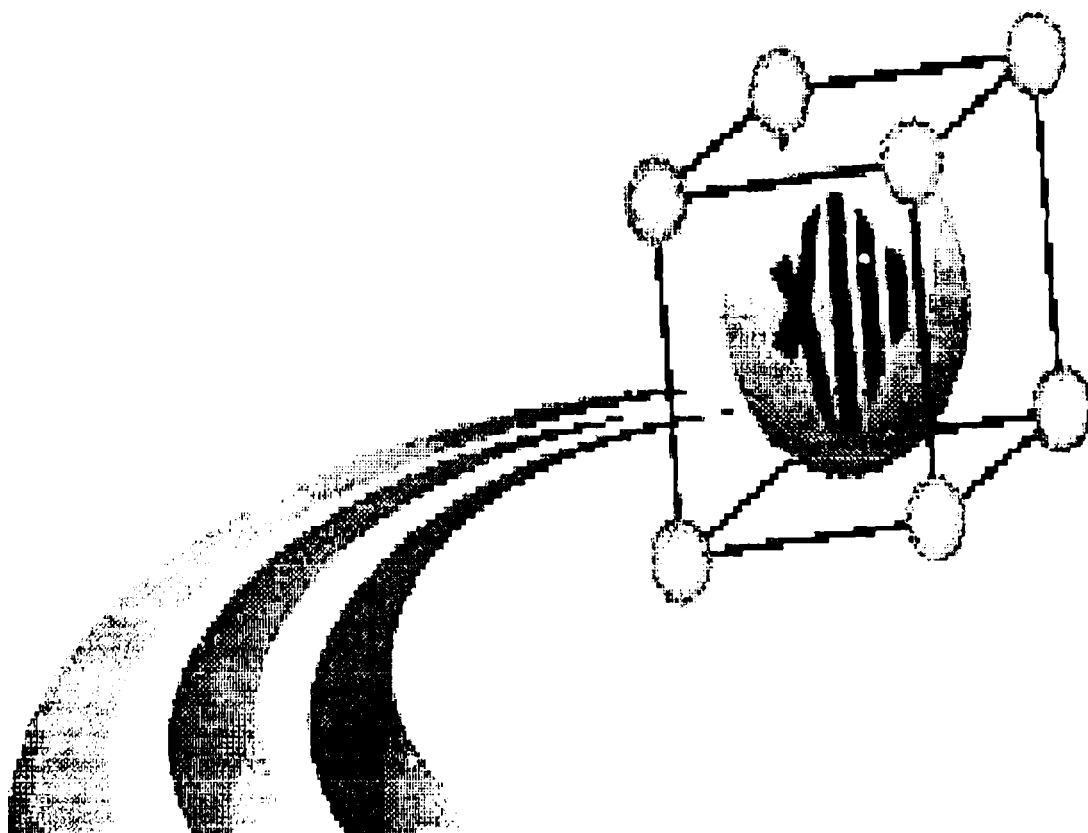
Bahía Blanca, 7 al 10 de abril de 2003

EDITORES DEL LIBRO DE RESÚMENES

(por orden alfabético)

Lic. Mariana Alvarez
Dr. Jorge Bessone
Dra. Silvana García
Dr. Nelson García
Lic. Paula Messina
Dra. Marcela A. Morini
Dra. Susana Pettigrosso
Dra Maria R. Prat
Dra. Silvana Saidman
Dr. Daniel Salinas
Dr. Pablo C. Schulz
Ing. Qca. María B. Sierra
Dra. Mariela Sola

***CONFERENCIAS
PLENARIAS***



**XIII Congreso Argentino
de Fisicoquímica y Química Inorgánica.
7 al 10 de Abril – 2003 - Bahía Blanca - Argentina**

CONFERENCIAS PLENARIAS

- CP1** Prof. Dr. Alejandro Jorge Arvia
LA ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA EN EL
VIGESIMOQUINTO ANIVERSARIO DE SU FUNDACION

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas
(Universidad Nacional de La Plata-Consejo Nacional de Investigaciones
Científicas y Técnicas), Sucursal 4, Casilla de Correo 16, (1900) La
Plata
E-mail: ajarvia@inifta.unlp.edu.ar
- CP2** Prof. Dr. Gustavo E. Scuseria
QUÍMICA CUÁNTICA APLICADA A POLÍMEROS, SUPERFI-
CIES Y SÓLIDOS
Department of Chemistry, Rice University
Houston, Texas, USA
e-mail: guscus@rice.edu
- CP3** Prof. Dr. E.J. Beckman
DESIGN OF CO₂-PHILIC MATERIALS: HOW SMALL
CHANGES IN MOLECULAR STRUCTURE LEAD TO
LARGE CHANGES IN PHASE BEHAVIOR
Chemical Engineering Dept.
University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15261 USA
- CP4** Prof. Dr. Rafael Calvo
INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN METALOPROTEÍNAS:
EL CENTRO FOTOSINTÉTICO DE BACTERIAS
Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias
Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, INTEC (CONICETUNL),
Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.
e-mail: rafael.calvo@dfbioq.unl.edu.ar
- CP5** Prof. Dr. Malcolm D. E. Forbes
PHOTOOXIDATION OF AMINO ACIDS: RADICALS, CAT-
IONS, OR BOTH?
Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill.
- CP6** Prof. Dr. Eduardo Lissi
ESTUDIOS CINETICOS Y MECANISMOS EN LA
EVALUACIÓN DE CAPACIDADES ANTIOXIDANTES
Universidad de Santiago de Chile
e-mail: elissi@lauca.usach.cl

CP7 Prof. Dr. W. J. Lorenz
HOW TO SAVE MOORE'S LAW?
Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik
University of Karlsruhe, D-76131 Karlsruhe, Germany

CP8 Prof. Dr. Antoni Llobet
**LIGANDOS HEXAAZA MACROCÍCLICOS Y SUS COMPLEJOS: LA
IMPORTANCIA DE LA DISPOSICIÓN ESPACIAL**
Departament de Química, Universitat de Girona, Campus
Montilivi. 17071 Girona, España, email: antoni.llobet@udg.es

**LA ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION
FISICOQUIMICA EN EL VIGESIMOQUINTO
ANIVERSARIO DE SU FUNDACION**

A.J. Arvia

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

UNLP – CONICET

Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina

En las instituciones es saludable hacer un alto en las tareas habituales para recorrer su historia. Esto es útil para una sana autocrítica que ayude a su progreso.

Pensando en los miembros jóvenes de la A.A.I.F.Q. esta presentación comienza con los antecedentes que llevaron a la fundación de la Asociación, las motivaciones de los fundadores, los objetivos fijados, la respuesta de la comunidad de investigadores y su desenvolvimiento en estos primeros 25 años. Esta revisión es una oportunidad para evaluar en qué medida la Asociación contribuyó a mejorar el nivel de los investigadores como así también el de las instituciones en las cuales estos desarrollan su actividad científica. Sirve también para apreciar el impacto de este grupo humano en el ambiente científico y vislumbrar en qué medida, la Asociación, que es fruto de un trabajo comunitario, puede continuar trascendiendo efectivamente a la sociedad.

Al recorrer la historia es insoslayable encontrar los nombres de muchas personas que han dedicado su tiempo al funcionamiento de la Asociación. Recordarlos es parte de la gratitud que debemos a todos los miembros de la A.A.I.F.Q. que la han hecho una institución muy participativa, preocupada por la excelencia de la obra científica, interesada en los problemas de nuestro país y del mundo, reconociendo con actitud generosa el ideario de nuestros hombres de ciencia más prominentes.

Finalmente, en esta presentación se invita a los miembros de la A.A.I.F.Q. a aportar ideas creativas para hacer que la A.A.I.F.Q., con la dedicación y buena voluntad de sus integrantes, continúe dando frutos.

QUÍMICA CUÁNTICA APLICADA A POLÍMEROS, SUPERFICIES Y SÓLIDOS

Gustavo E. Scuseria
Department of Chemistry, Rice University
Houston, Texas, USA
guscus@rice.edu

En esta presentación discutiremos nuestros esfuerzos en desarrollar métodos de química cuántica en sistemas con condiciones de contorno periódicas. En los últimos años, hemos implementado programas de computo en teoría de funcional densidad [1], Hartree-Fock, y teoría de perturbaciones de segundo orden MP2 [2] en sistemas periódicos (polímeros, superficies, sólidos, etc.). Estos métodos se basan en los programas de escalineamiento lineal $O(N)$ previamente desarrollados para moléculas y clusters de gran tamaño [3]. Los nuevos métodos se han implementado en el programa *Gaussian* [4]. En esta charla, presentaremos brevemente los desarrollos metodológicos y aplicaciones a nanotubos de carbon, nanotubos fluorinados, polímeros como PPV, y sólidos de óxido de Uranio (UO_2).

[1] *Linear Scaling Density Functional Theory with Gaussian Orbitals and Periodic Boundary Conditions: Efficient Evaluation of Energy and Forces via the Fast Multipole Method*,

K. N. Kudin and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **61**, 16440 (2000).

[2] *Atomic Orbital Laplace transformed MP2 theory for periodic systems*,

P. Y. Ayala, K. N. Kudin, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **115**, 9698 (2001).

[3] *Linear Scaling Density Functional Calculations with Gaussian Orbitals*,

G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem. A* **103**, 4782 (1999).

[4] *Gaussian Development Version, Revision A.03*,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, *et al.*,

Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

**DESIGN OF CO₂-PHILIC MATERIALS: HOW SMALL
CHANGES IN MOLECULAR STRUCTURE LEAD TO
LARGE CHANGES IN PHASE BEHAVIOR****E.J. Beckman****Chemical Engineering Dept.
University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15261 USA**

Research performed over the past decade has shown that one can design materials that are CO₂-philic, that is, they are miscible with CO₂ at moderate pressures. These "CO₂-philes" have been employed in the design of highly CO₂-soluble surfactants and chelating agents, and have thus provided the basis for new processes that use CO₂ as a solvent. Compounds that are considered CO₂-philic include fluorinated ethers and acrylates, and to a lesser extent, silicones. Because fluorinated materials are relatively expensive, the cost of the CO₂-phile becomes a serious issue when considering the economics of many full-scale CO₂-based processes. We have consequently explored the design of non-fluorous CO₂-philes, hypothesizing that a CO₂-philic hydrocarbon should combine a highly flexible chain with moieties designed to interact favorably with CO₂. We will present results on various Lewis-base functional oligomers, showing how small changes in molecular structure lead to large changes in phase behavior.

INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN METALOPROTEÍNAS: EL CENTRO FOTOSINTÉTICO DE BACTERIAS

Rafael Calvo

Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias. Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, INTEC (CONICET-UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

E-mail: rafael.calvo@dfbioq.unl.edu.ar

Medimos^{1,2,3} acoplamientos magnéticos (dipolar (d) e intercambio (J_0)) entre espines desapareados de iones de metales de transición y radicales libres del ciclo biológico del centro de la reacción fotosintética de bacterias (CRFB). Las magnitudes de las interacciones magnéticas dependen de la geometría molecular (d) y de la estructura electrónica (J_0). Su medición, a partir de espectros de RPE^{1,2} y de tiempos de relajación spin-red,³ permitió obtener información acerca de la proteína en los estados fundamental y excitados de su ciclo biológico. Comparamos la dependencia de la magnitud de J_0 con la longitud del puente químico que transmite la interacción, con la observada para el intercambio en moléculas más simples y sistemas modelo. Los valores de J_0 se relacionaron a través de un modelo sencillo con los elementos de matriz para el proceso de transferencia electrónica entre esos espines desapareados. Como el CRFB es una proteína optimizada para transferencia electrónica, comparamos los valores de J_0 y de las velocidades de la transferencia electrónica entre los diferentes cofactores del CRFB, en términos de las predicciones del modelo. En la presentación discutiremos los resultados obtenidos y la posible aplicación de métodos desarrollados al estudio de proteínas menos conocidas.

Investigador del CONICET

- (1) R. Calvo, E. Abresch, R. Bittl, G. Feher, W. Hofbauer, R. A. Isaacson, W. Lubitz, M. Y. Okamura, M. L. Paddock, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7327-7341.
- (2) R. Calvo, R. A. Isaacson, M. L. Paddock, E. C. Abresch, M. Y. Okamura, A.-L. Maniero, L. C. Brunel, G. Feher, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4053-4057.
- (3) R. Calvo, R. A. Isaacson, E. C. Abresch, M. Y. Okamura, G. Feher, *Biophys. J.* **2002**, *83*, 2440-2456.

PHOTOOXIDATION OF AMINO ACIDS: RADICALS, CATIONS, OR BOTH?

**Malcolm D. E. Forbes^{*#}, Haruhiko Yashiro[#], and Ryan C. White[#],
and Alexandra V. Yurkovskaya[†]**

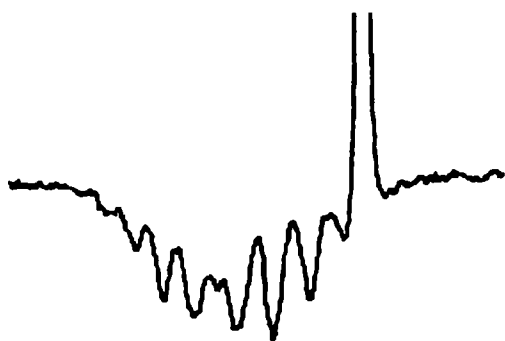
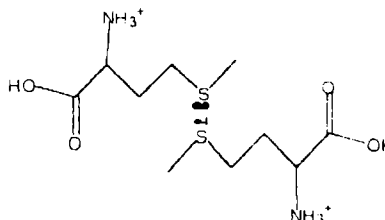
[#]Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill

[†]International Tomography Center, Novosibirsk, Russia

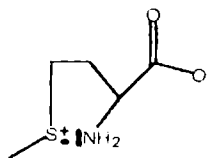
Paramagnetic products formed by irradiation of aqueous anthraquinone sulfonate at 308 nm in the presence of non-aromatic amino acids have been studied by time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) spectroscopy. Glycine monomer gives radicals with different hyperfine coupling constants than those observed for unprotected diglycine (Gly-Gly). Methionine radical cation has been unambiguously assigned from analysis of TREPR spectra at 35 GHz (see below). At pH = 2, the cation forms a dimer with another ground state methionine molecule through a S-S three electron bond. In basic solution the lone pair on the nitrogen of the amino acid is available to make an intramolecular S-N three electron bond with the side chain sulfur atom, leading to a five-membered ring structure for the cation. The nature of the intermediates and the redox chemistry of these simple amino acids will be presented and discussed.



pH=2.0



pH=12.2



**ESTUDIOS CINÉTICOS Y MECANISMOS EN LA
EVALUACIÓN DE CAPACIDADES ANTIOXIDANTES****Eduardo Lissi****Universidad de Santiago de Chile****E-mail:**

En el presente trabajo se discuten los principios básicos de las distintas metodologías que se aplican a la evaluación de capacidades antioxidantes de sistemas complejos. En particular, se discutirá cómo las medidas cinéticas realizadas en un amplio rango de concentraciones puede ser una herramienta importante en la caracterización del sistema. Estos estudios permiten determinar el modo de acción de los aditivos, las posibles reacciones de los radicales derivados del antioxidante, y la importancia de los mecanismos de reparo. Se discutirán resultados obtenidos en los siguientes sistemas: i) autoxidación de homogenizado de cerebro de rata; ii) luminiscencia de luminol promovida por radicales peroxilo; iii) reacciones de la proteína ficocianina con radicales peroxilo; iv) reacciones de radicales estables; v) oxidación de lipoproteínas mediadas por Cu(II); vi) fotoreacciones del triptofano sensibilizadas por riboflavina.

Agradecimientos: este trabajo ha sido financiado por FONDECYT (proyecto 1000022).

W. J. Lorenz

Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik
University of Karlsruhe, D-76131 Karlsruhe, Germany

Moore's law represents the power law relationship between the information density and the date of fabrication of micro- and nanodevices. It can also be expressed as an exponential function between the lateral width of micro- and nanostructures and the production date of devices. The slope of the straight line indicates the doubling of the information density or the halving of the lateral width every 18 month, respectively.

At present, semiconductor micro- and nanodevices are fabricated by a classical top-down approach using lithography as intermediate steps and metallization from the vapor phase. The current 256 MBit chip operates with metallic nanostructures of about 200 nm lateral width deposited on semiconductor surfaces, in particular on silicon single crystal surfaces.

It is expected that this commercial silicon technology will be brought to an end in the period between 2008 and 2012 (1). The main reason is that from the present state of view metallic nanostructures of only a few nanometer lateral width cannot be reproducibly fabricated using traditional lithographic techniques. Possible ways to save Moore's law are to use either patterns of independent X-ray beams or even light of lower wavelength for the etching process. However, these procedures seem to be extremely expensive.

Recently, a different route is considered to save Moore's law, namely the so-called bottom-up approach. Starting from atoms or molecules being adsorbed on metals, semiconductors, or insulators, defined atomic or molecular structures can be formed by appropriate processes such as adsorption, self-assembling, nucleation and growth, and chemical reactions.

The bottom-up approach allows to fabricate nanostructures with lateral and vertical widths of only a few nanometers, i.e. a small number of atoms or molecules. Such nanostructures are "low-dimensional" since their electronic behaviour deviates significantly from that of 3D bulk phases (2). For example, electronic quantum-size effects appear even at room temperature (3,4).

In this paper, the role of electrochemistry in the bottom-up approach is critically considered. The electrochemical fabrication of "low-dimensional" metallic nanostructures on foreign metallic or semiconducting substrates using the STM-tip as a nanoelectrode and defined phase formation procedures is discussed. Such electrochemically grown well-defined nanostructures allow detailed investigations of the physical, chemical, electronic, and other properties - at present the most important issue in nanotechnology and possibly the key to a novel technology saving Moore's law by electrochemical means.

References:

- (1) M. C. Roco, R. S. Williams, and P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions - Visions for nanotechnology in the Next Decade*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2000).
- (2) W. J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, and W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* 149, (2002).
- (3) C. Z. Li, A. Bogozzi, W. Huang, and N. J. Tao, *Nanotechnology*, 10, 22 (1999).
- (4) H. X. He, C. Z. Li, and N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 811 (2001).

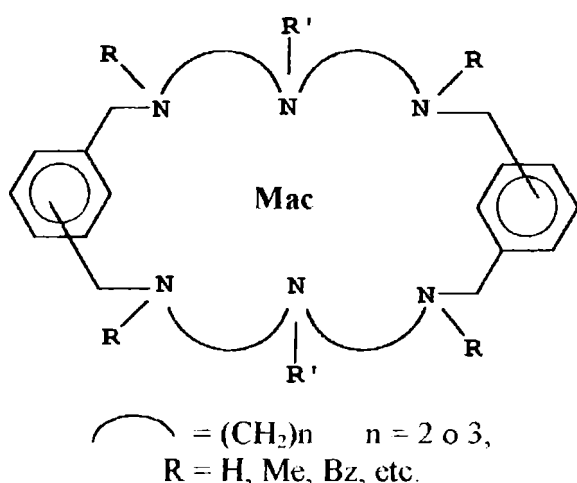
LIGANDOS HEXAAZA MACROCÍCLICOS Y SUS COMPLEJOS: LA IMPORTANCIA DE LA DISPOSICIÓN ESPACIAL

Antoni Llobet

Departament de Química, Universitat de Girona, Campus
Montilivi, 17071 Girona, España, email:

Los complejos polinucleares de metales de transición han sido objeto de numerosas investigaciones debido a la potencial capacidad de comunicación entre centros metálicos. Esta comunicación permite generar fenómenos fisico-químicos y reactividades no observadas en los correspondientes complejos mononucleares, con un amplio espectro de aplicaciones.¹ En la naturaleza por ejemplo, existe un elevado número de metaloproteínas cuyo centro activo está formado por dos o más centros metálicos con una disposición espacial clave responsable de la realización de reacciones determinadas.²

En mi grupo de investigación se han desarrollado una serie de investigaciones sistemáticas usando ligandos de tipo hexaaza macrocíclicos dinucleantes,³ como los que muestra la figura siguiente,



Este conjunto de ligandos, **Mac**, permite modular Este conjunto de ligandos, **Mac**, permite modular tanto propiedades estéricas como electrónicas a través de los sustituyentes **R** y **R'**. El tamaño del ligando macrocíclico viene determinado por el número de grupos metileno que unen a los grupos amino y por la sustitución aromática. Estos dos factores además, son mayoritariamente responsables de la disposición espacial relativa, que van a adoptar los centros metálicos, una vez se coordinen al ligando.

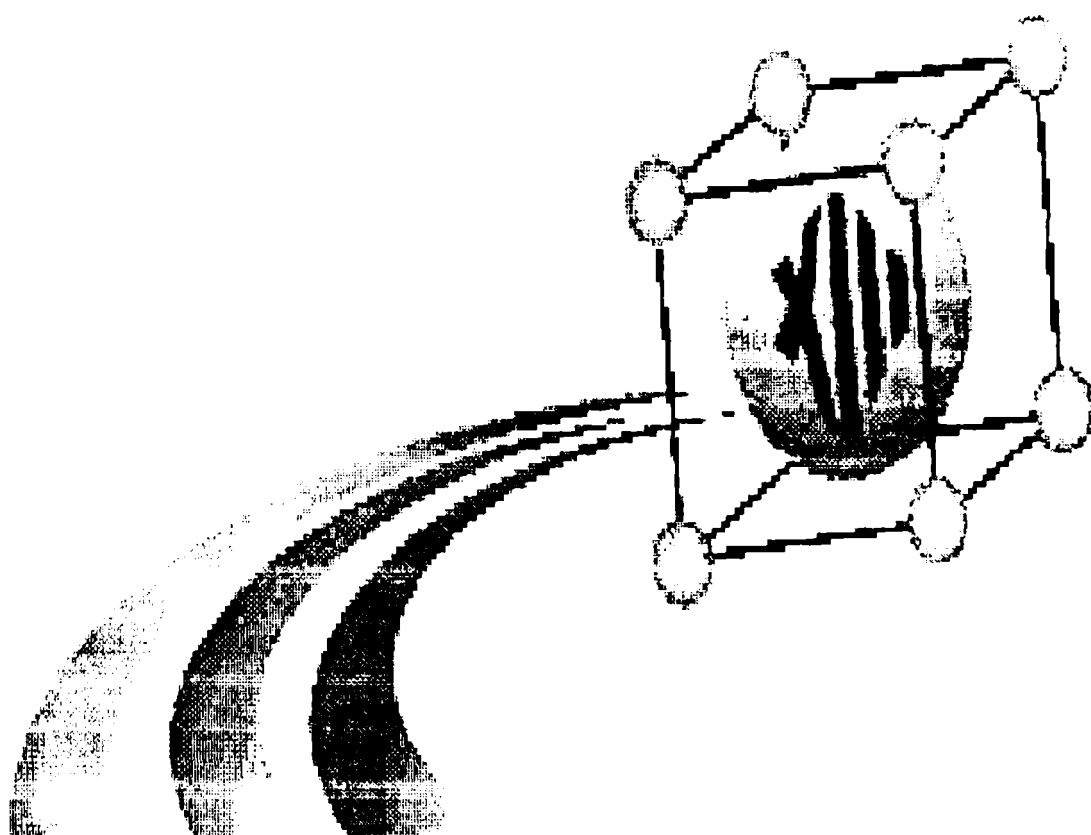
Asimismo, éstos **Mac** además de ser capaces de coordinar metales de transición también son capaces de coordinar aniones como fosfatos, polifosfatos, nucleótidos, ácidos carboxílicos etc. En éste caso la forma, tamaño y flexibilidad de éstos **Mac**, van a ser determinantes con respecto a las propiedades de los complejos ternarios **Mac**-Anión.

Del conjunto de trabajos realizados con los ligandos **Mac**³ se describirá su aplicación en: (a) reacciones estequiométricas de oxidación de complejos de Cu(I) usando oxígeno molecular; (b) reacciones catalíticas de los mencionados complejos de Cu(I) con respecto a la oxidación de sustratos orgánicos usando oxígeno molecular como fuente oxidativa; (c) el estudio de propiedades magnéticas de complejos de Cu(II) derivados de los ligandos **Mac**; (d) los fenómenos de reconocimiento molecular involucrados entre los ligandos **Mac** y un conjunto de aniones; (e) el estudio de fenómenos de activación enlaces C-H aromáticos.

REFERENCIAS

- (a) Suzuki, M.; Furuntachi, H.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 227. (b) Vigato, P. A.; Tamburini, S.; Fenton, D. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106, 25. (c) Gavrilova, A. L.; Qin, C. J.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1714.
- Liang, H.-C.; Zhang, C. X.; Henson, M. J.; Sommer, R. D.; Hatwell, K. R.; Kaderli, S.; Zuberbühler, Rheingold, A. L.; Solomon, E. I.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4170.
- (a) Llobet, A.; Martell, A. E.; Martínez, M. A. *J. Mol. Catal.* **1988**, 129, 19. (b) Kapoor, P.; Pathak, A.; Kapoor, R.; Venugopalan, P.; Corbella, M.; Rodríguez, M.; Robles, J.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2002** 41, 6153. (c) Costas, M.; Xifra, R.; Llobet, A.; Solà, S.; Robles, J.; Parella, T.; Stoeckli-Evans, H.; Neuburger, M. *Inorg. Chem.* **2003**, In press. (d) Anda, C.; Llobet, A.; Motekaitis, R.; Martell, A. E. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3000. (e) Ribas, X.; Jackson, D. A.; Donnadieu, B.; Mahía, J.; Parella, T.; Xifra, R.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Llobet, A.; P. Stack, T. D. P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, 2991.

CONFERENCIAS SEMIPLLENARIAS



**XIII Congreso Argentino
de Fisicoquímica y Química Inorgánica.
7 al 10 de Abril – 2003 - Bahía Blanca - Argentina**

CONFERENCIAS SEMIPLLENARIAS

- CSP1** Dr. Gustavo A. Appignanesi
RELAJACION DE SISTEMAS COMPLEJOS Y BUSQUEDA ESTRUCTURAL: DE LOS VIDRIOS A LOS BIOPOLIMEROS
Departamento de Química e Instituto de Matemática (INMABB),
Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 - Bahía Blanca,
Argentina.
e-mail: appignan@criba.edu.ar
- CSP2** Dr. Fernando Battaglini
MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE INTERÉS CLÍNICO
INQUIMAE, Departamento de Qca. Inorgánica, Analítica y Qca. Física.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales –Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, Pabellón 2. 1428 – Buenos Aires, Argentina.
e-mail: battagli@qi.fcen.uba.ar
- CSP3** Dra. Elida Beatriz Castro
COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE ELECTRODOS DE HIDRUROS METÁLICOS.-UN MODELO FISICOQUÍMICO
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Suc. 4 C.C. 16 (1900) La Plata, Argentina.
e-mail: bcastro@inifta.unlp.edu.ar
- CSP4** Dra. Griselda E. Narda
DICARBOXILATOS METÁLICOS EN ENTORNOS DIVERSOS. ESTRUCTURAS POLIMERICAS DE DISTINTA DIMENSIONALIDAD
Química Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia.
Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera 5700- San Luis.
e-mail: gnarda@unsl.edu.ar
- CSP5** Dr. A. J. Ramirez-Pastor
PROCESOS MOLECULARES EN SUPERFICIES EN PRESENCIA DE MÚLTIPLE OCUPACIÓN DE SITIOS
Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917 (5700) San Luis, Argentina, CONICET
e-mail: antorami@unsl.edu.ar

CSP6 Dr. Luis Reinaudi
PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS A
PARTIR DE DATOS DE DIFRACCIÓN DE POLVOS
UTILIZANDO MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL
INFIQC, Unidad de Matemática y Física, Facultad de Ciencias
Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria,
5000 Córdoba.
e-mail: luis@umf.fcq.unc.edu.ar

CSP7 Dr. Carlos A. Rinaldi
DINÁMICA DE REACCIONES DE ÁTOMOS ALCALINOS
TÉRREOS EN SISTEMAS HAZ-GAS Y HACES CRUZADOS
INFIQC, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias
Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria,
Córdoba.
e-mail: crinaldi@mail.fcq.unc.edu.ar

CSP8 Dra. Rosana Mariel Romano
ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS EN MATRICES ASISTIDOS
POR CÁLCULOS TEÓRICOS
CEQUINOR (CONICET-UNLP), 47 esq. 115, (1900) La Plata
e-mail: romano@quimica.unlp.edu.ar

CSP9 Dr. Galo Soler-Illia
MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS. DE LA
"LEGOQUÍMICA" A LOS ÓXIDOS MESOPOROSOS
Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie –
Paris-UAQ, CNEA, Centro Atómico Constituyentes, San Martín. Pcia de
BsAs.

CSP10 Dr. Andrés H. Thomas
FOTOQUÍMICA Y PROPIEDADES FOTOSENSIBILIZA-
DORAS DE DERIVADOS PTERÍNICOS EN SOLUCIÓN
ACUOSA.
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas
(INIFTA), UNLP
Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina.
e-mail: athomas@inifta.unlp.edu.ar

CPS11 Dr. Ezequiel Wolcan
INSERCIÓN DE RADICALES C-CENTRADOS EN LA
FOTÓLISIS DE UN POLIELECTROLITO DE RE(I)
INIFTA, UNLP, Casilla de Correo 16 Sucursal 4 (1900) La Plata,
Argentina
e-mail: ewolcan@inifta.unlp.edu.ar

Gustavo A. Appignanesi**Departamento de Química e Instituto de Matemática (INMABB), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 - Bahía Blanca, Argentina.****e-mail:**

Los sistemas complejos comprenden a una gran variedad de sistemas muy diversos desde lo estructural. En dicho contexto suelen inscribirse sistemas que van desde los vidrios hasta los biopolímeros, pasando por metáforas icónicas más generales. Entre otros aspectos, estos sistemas tan disímiles entre sí suelen presentar en común el mismo comportamiento de relajación, el cual se ve caracterizado por leyes exponenciales extendidas o de Kohlrausch (a diferencia de los sistemas simples cuya relajación se ve gobernada por una única barrera de activación conducente a leyes exponenciales o de Debye). Ello sugiere que su dinámica, en lo que hace a sus aspectos más fundamentales, sólo debe ser sensible a ciertas características genéricas universales. La descripción fenomenológica que ha emergido en este campo considera que la energía potencial de estos sistemas en función de las coordenadas conformacionales consiste en una superficie multidimensional con una numerosa cantidad de mínimos separados por barreras de activación. Dichos mínimos conformacionales suelen estructurarse jerárquicamente en estados metaestables que provocan la rotura de la ergodicidad y que tornan complicado, sino irrelevante, la aplicación de los métodos tradicionales de la termodinámica estadística de equilibrio. Por ende, la búsqueda de estructuras ordenadas de baja energía a una temperatura dada se ve confrontada con la necesidad de explorar un vasto espacio de conformaciones en el cual las estructuras ordenadas se ven ampliamente superadas en número por las estructuras desordenadas por varios órdenes de magnitud. Por tanto, nos interesa entender las razones cinéticas y/o estructurales que dictan las posibilidades de éxito o fracaso de dicha búsqueda en los distintos sistemas complejos. En tal sentido, una pregunta clave consiste en determinar las causas por las que, por ej., el KCl y las proteínas se comporten como buenos buscadores de estructura (resolviendo el estadísticamente impracticable escenario de una búsqueda exhaustiva conocido para los biopolímeros como la "paradoja de Levinthal") mientras que los fluidos de Lennard-Jones (el agón, por ej.) se vean atrapados en estructuras vítreas. De tal modo, esta descripción resulta relevante y operativa en dos campos de crucial importancia: El problema del plegamiento de biopolímeros y la transición vítrea (o la dinámica de ordenamiento de fases). En el marco de esta representación fenomenológica nos referiremos en una primera instancia a un principio variacional que hemos desarrollado, el cual ha derivado formalmente los dos límites dinámicos relevantes en este contexto. Posteriormente, nos concentraremos básicamente en dos clases de sistemas específicos. Inicialmente describiremos en forma somera los aspectos genéricos del problema del plegamiento de biopolímeros (paradigmas de buscadores de estructura), los cuales los inscriben en el cuadro mencionado, sin detenernos demasiado en los aspectos específicos. Luego describiremos simulaciones de Dinámica Molecular de la relajación de fluidos de Lennard-Jones (sistemas complejos más simples, los que deberían evidenciar más claramente los principios fundamentales subyacentes al comportamiento de relajación). Las mismas apuntan a la posibilidad de una comprensión detallada de los aspectos dinámicos y estructurales del proceso y de una descripción mecanística del mismo, revelando los eventos determinantes de los mecanismos de transporte. Nos interesarán principalmente los movimientos correlacionados o eventos cooperativos, los que serán vinculados con la correspondiente exploración topográfica y con el principio variacional. La comprensión de la influencia de la temperatura sobre los distintos eventos elementales nos ayudará a entender las causas que dictan la existencia de distintos regímenes de relajación o modos de búsqueda (en modo similar a lo que indica el principio variacional), fundamentalmente el arresto cinético que lleva a la ocurrencia de la transición vítrea y el hecho de que eventualmente, para ciertos sistemas la búsqueda se torne conducente, generando estructuras ordenadas. Los sistemas complejos nos brindan nuevos y fascinantes problemas y prometen evidenciar nuevos principios fundamentales. Dicho campo, eminentemente interdisciplinario, resulta sumamente apto para un enfoque fisicoquímico, pues la emergencia del nivel de reducción adecuado para cada sistema o situación específica requiere del desarrollo de caminos para reconciliar, articular y complementar distintos niveles de descripción o fenomenologías, materia en la que históricamente la Fisicoquímica y la Química Teórica han acuñado una valiosa experiencia.

MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE INTERÉS CLÍNICO

Fernando Battaglini

**INQUIMAE, Departamento de Qca. Inorgánica, Analítica y Qca. Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad de Buenos Aires
Ciudad Universitaria, Pabellón 2
1428 – Buenos Aires, Argentina
(e-mail: battaglini@quimica.uba.ar)**

Existen una gran diversidad de moléculas y microorganismos cuya presencia debe ser evaluada tanto en seres vivos como en dispositivos que están en contacto con ellos. En general las determinaciones de estas especies llevan tiempo, una cantidad considerable de reactivos, altos costos y personal entrenado. Como ejemplo se puede citar los ensayos para determinar la resistencia a antibióticos, los cuales involucran diversas operaciones y en muchos casos varios días de cultivo hasta obtener un resultado.

En los últimos años la biología ha dado enormes pasos permitiendo profundizar el conocimiento a nivel molecular de los procesos involucrados en la interacción entre células y toxinas, microorganismos y/o cualquier agente patógeno. Nuestro grupo ha utilizado este conocimiento combinado con técnicas físico químicas, como luminiscencia o amperometría, para la determinación de especies de interés clínico utilizando sensores o construyendo kits de diagnóstico donde el número de operaciones involucradas sea mínimo y las mismas sean lo más sencillas posible.

Nuestra tarea se encuentra focalizada en tres temas claves: identificación de moléculas capaces de un reconocimiento específico, desarrollo de técnicas eficientes para la transducción de la señal generada y maximización de la selectividad del ensayo.

Se darán como ejemplos del trabajo que venimos realizando:

- La determinación de beta-lactamasas en microorganismo por electroluminiscencia.
- La determinación de trazas de agua oxigenada por cambios de conductividad de polianilinas modificadas convenientemente a fin de trabajar a pH=7.
- El desarrollo de ensayos competitivos para la determinación de pirógenos y antibióticos con especial énfasis en mejorar su selectividad a partir de la resolución de los problemas ocasionados por la unión inespecífica de moléculas presentes en la muestra.

**COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE ELECTRODOS DE
HIDRUROS METÁLICOS.
-UN MODELO FISICOQUÍMICO****Elida Beatriz Castro****Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).****Suc. 4 C.C. 16 (1900) La Plata, Argentina.****E-mail: bcastro@inifta.ulp.edu.ar**

Los materiales de intercalación del tipo hidruro metálico (MH_x), revisten interés científico y tecnológico principalmente por su aplicación como electrodos negativos en baterías alcalinas recargables del tipo (Ni/MH_x), siendo ésta una de las baterías secundarias más prometedoras por su alta densidad de energía, alta capacidad de descarga y excelente compatibilidad ambiental.

En este tipo de baterías el material del ánodo es capaz de almacenar grandes cantidades de hidrógeno de manera reversible. Durante la carga, el H producido por electrólisis es absorbido, mientras que durante la descarga es desorbido y oxidado electroquímicamente. El desarrollo de baterías de níquel-hidruro metálico de alta eficiencia requiere todavía avances en algunos aspectos relacionados con el electrodo de hidruro metálico, tales como, el mejoramiento de la capacidad de absorción de hidrógeno durante la carga, la optimización de la actividad catalítica superficial y de las propiedades de transporte de H a fin de lograr mayores velocidades de descarga y la disminución de la velocidad de autodescarga y de los procesos de corrosión.

La mayor parte de los trabajos publicados están relacionados al desarrollo de nuevas aleaciones, un menor número de publicaciones han sido dedicadas a la caracterización de la cinética de los procesos de carga y descarga. El trabajo hecho en este sentido tiende a presentar resultados relacionados con aleaciones preparadas en el laboratorio, aportando información respecto a una aleación en particular pero no respecto al funcionamiento del electrodo en una batería comercial. La caracterización de electrodos comerciales es importante dado que permite optimizar la elección de la aleación, la geometría y porosidad del electrodo, el tamaño de las partículas de aleación y la elección del material de "soporte" que modifica las propiedades de conducción electrónica del electrodo, siendo estos factores estructurales de suma importancia en el caso de operar con elevadas densidades de corriente. En este sentido es necesario el desarrollo de modelos fisicoquímicos que describan el comportamiento de electrodos porosos constituidos por partículas de aleaciones formadoras de hidruro. La validación de estos modelos, por medio de técnicas electroquímicas acopladas a técnicas ópticas y de análisis superficial, permitirá examinar el efecto de propiedades cinéticas, fisicoquímicas y estructurales sobre el funcionamiento del electrodo.

En esta conferencia presentaremos un modelo fisicoquímico, que describe el comportamiento de electrodos porosos constituidos por partículas de aleaciones formadoras de hidruro del tipo AB_2 y AB_3 y carbón Teflon como ligante. Este modelo permite interpretar la respuesta de impedancia de electrodos de hidruro metálico a diferentes estados de descarga. La función de transferencia tiene en cuenta la naturaleza porosa del electrodo considerándose una conductividad finita tanto para el material sólido como para el electrolito. La reacción de absorción/desorción de H tiene lugar en la superficie de partículas de aleación de tamaño promedio. Este proceso de intercalación es descrito en términos de un mecanismo cinético para la absorción de H acoplado a la difusión de H en el material de la aleación. El estado de descarga del material, está relacionado con las condiciones de contorno necesarias para resolver las ecuaciones de transporte.

DICARBOXILATOS METÁLICOS EN ENTORNOS DIVERSOS. ESTRUCTURAS POLIMERICAS DE DISTINTA DIMENSIONALIDAD

Griselda E. Narda

**Química Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia,
Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera 5700- San Luis.
E-mail: gnarda@unsl.edu.ar**

La participación de especies policarboxílicas en los procesos biológicos es ampliamente conocida ya que las mismas constituyen por ejemplo, sustratos de enzimas implicadas en reacciones de vital importancia para los sistemas biológicos. Una gran variedad de estas enzimas es activada o inhibida por iones metálicos (generalmente $M(II)$).

Ha suscitado especial interés el estudio de la problemática de la coordinación de los iones $Mg(II)$ y $Mn(II)$ (activadores de enzimas tales como la citrato liasa y la isocitrato liasa) con los sustratos de las enzimas mencionadas. Así también se observa un creciente interés en el modo en que el ion $Ca(II)$ se enlaza a los carboxilatos, especialmente dicarboxilatos, debido a la importancia de tales interacciones en proteínas de sangre y huesos que contienen residuos modificados de aminoácidos derivados de los ácidos glutárico y aspártico.

En particular el ion malonato, al presentar diversas posibilidades de interacción con iones $M(II)$ y $M(III)$ constituye un interesante objeto de estudio ya que genera distintos entornos geométricos y por lo tanto diferente comportamiento espectroscópico que pueden hacerse extensivos a otros sistemas existentes en organismos vivos.

El estudio de la interacción de iones como $Cd(II)$, $Eu(III)$ y $Nd(III)$ con grupos carboxilatos de ácidos tales como malónico, succínico, glutárico y adipico, los cuales ofrecen una amplia versatilidad en su química de coordinación, presenta la posibilidad de ser orientado como "pruebas metálicas", teniendo en cuenta los radios iónicos de los cationes utilizados y sus afinidades por los sitios de coordinación.

También como consecuencia de la gran versatilidad de sus interacciones está muy difundido el uso de complejos de dicarboxilatos de tierras raras en importantes campos del desarrollo de materiales. Estos estudios están orientados a sus aplicaciones como sólidos fluorescentes, sólidos microporosos con canales en su estructura los cuales presentan potenciales aplicaciones en catálisis heterogénea.

Si bien en la literatura específica se encuentran estudios estructurales y espectroscópicos de algunos complejos derivados de ácidos policarboxílicos, la misma no siempre es completa y no se encuentran datos concluyentes sobre sus estructuras y la interpretación de espectros, sobre todo vibracionales y electrónicos y comportamiento térmico.

En esta presentación se discute la información obtenida sobre la naturaleza de la interacción de diversos dicarboxilatos con diferentes iones metálicos como $Ca(II)$, $Cd(II)$, $Eu(III)$ y $Nd(III)$ a partir del estudio estructural, espectroscópico y térmico. Estos presentan ordenamientos poliméricos de distinta dimensionalidad lo cual muestra su potencial aplicación como material microporoso de aplicación en catálisis.

A. J. Ramirez-Pastor

**Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917 – (5700)
San Luis, Argentina, CONICET**

E-mail:

Desde el punto de vista teórico, la descripción de los fenómenos superficiales ha sido realizada principalmente en términos de adsorción localizada, por presentar ésta menores dificultades en el tratamiento analítico. Los trabajos incluidos dentro de este grupo utilizan el modelo de adsorción de Langmuir, o generalizaciones del mismo que toman en cuenta las interacciones entre moléculas adsorbidas, heterogeneidad superficial o efectos de adsorción en multicapas. Una característica fundamental del modelo de Langmuir se conserva en estas teorías y podría resumirse diciendo que cada molécula adsorbida ocupa un sitio sobre la red de sitios de adsorción. El sentido que se le da al sitio de adsorción es arbitrario, pero usualmente se corresponde en dimensiones al tamaño de la molécula adsorbida. Aunque el concepto de adsorción unisitio puede ser aceptado en el caso de moléculas compactas, falla completamente en casos tan comunes como la adsorción de cadenas de hidrocarburos que son altamente flexibles y cuyos grupos CH_2 tienden a adsorberse como segmentos individuales. Aparece aquí, la necesidad de incorporar el efecto de la estructura del adsorbato sobre su forma de adsorberse. Este tópico, conocido como adsorción con múltiple ocupación de sitios, es uno de los temas principales en la moderna fisicoquímica de superficies y en el cual la teoría y la simulación numérica están aún en un grado primario de desarrollo.

Los primeros antecedentes sobre estudios de adsorción con múltiple ocupación de sitios se remontan a la década del 30', relacionados a problemas de soluciones binarias compuestas por moléculas de k segmentos (polímeros) disueltas en un solvente monomérico, el cual constituye un sistema isomorfo con el de adsorción de cadenas sobre una red regular de sitios. La teoría se realizó entonces, como una generalización de la aproximación de Bragg-Williams en el modelo de red de soluciones binarias compuestas por especies del mismo tamaño, y fue desarrollada en forma independiente por Flory [1] y por Huggins[2]. Sus principales argumentos y diferencias con la adsorción de especies monoatómicas, podrían resumirse en tres aspectos fundamentales: *i)* no existe equivalencia estadística entre partícula y vacancia; *ii)* la ocupación de un sitio dado asegura la ocupación de otro sitio vecino, ésto implica que la orientación de la molécula adsorbida debe ser considerada y *iii)* la existencia de una vacancia aislada no sirve como único criterio para la ocupación de un sitio.

Con el correr de los años fueron numerosas y muy variadas las motivaciones para estudiar el problema, lo que llevó a reconocidos autores como Fowler en los 30', Lieb en los 70' o Rudzinski en los 90' a considerar que el problema de múltiple ocupación de sitios es el prototipo del problema sobre una red [3]. Entre esas motivaciones, podrían contarse la posibilidad de modelar pares de Cooper; pares de vórtices; difusión de dímeros sobre metales; adsorción de $H_2O / Ni(110)$; migración de Pt_2 , Pt_3 , Pt_4 sobre tungsteno; $CO / Ni(110)$; el ya mencionado problema de adsorción de cadenas de hidrocarburos, etc. Hay que destacar que muchos de estos sistemas han sido observados en la actualidad mediante STM, corroborando las hipótesis referidas a la existencia de múltiple ocupación de sitios.

En este contexto, el presente trabajo recorre las principales contribuciones realizadas por nuestro grupo a la temática de adsorción con múltiple ocupación de sitios. En ellas se aborda mediante teoría y simulación de Monte Carlo procesos como adsorción sobre superficies homogéneas y heterogéneas [4], difusión [5], cálculo de entropía configuracional [6], adsorción en multicapas [7], etc. Las predicciones teóricas son comparadas con datos experimentales. A partir del análisis de los resultados del estudio, se concluye que los desarrollos presentados en esta contribución representan una mejora significativa respecto a los modelos existentes previamente en la literatura.

[1] Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 51.

[2] Huggins, M. L. *J. Chem. Phys.* 1942, 46, 151.

[3] Rudzinski, W., Everett, D. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Acad. Press: N. York, 1992

[4] Ramirez-Pastor et al., *Surf. Sci.* 1998, 411, 294; *Langmuir* 1999, 15, 5707; *Phys. Rev. B* 1999, 59, 11027

[5] Ramirez-Pastor et al., *Surf. Sci.* 1997, 391, 267.

[6] Romá et al. *Langmuir*, 2000, 16, 9406; *J. of Chem. Phys.* 2001, 114, 10932.

[7] Riccardo et al., *Langmuir* 2002, 18, 2130.

CSP 6 PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS A PARTIR DE DATOS DE DIFRACCIÓN DE POLVOS UTILIZANDO MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL

Luis Reinaudi

INFIQC, Unidad de Matemática y Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba.

e-mail: luis@umf.fcq.unc.edu.ar

La aproximación tradicional al problema de la resolución de estructuras cristalinas comprende tres pasos: determinación de la celda unidad, obtención de un modelo estructural, y su posterior refinamiento mediante análisis Rietveld.

Tanto la determinación de la celda unidad como el posterior refinamiento del modelo estructural obtenido son tareas que hoy se realizan en forma rutinaria, existiendo para tal fin una gran variedad de paquetes de *software*.

Para tratar con el problema de la obtención del modelo estructural existen diversas aproximaciones que generan un modelo ab initio (es decir sin conocimiento previo de la estructura) a partir de un patrón de difracción. La mayoría de los métodos tradicionales consideran valores de intensidad para cada reflexión. Desafortunadamente, en el caso de la difracción de polvos la extracción de las intensidades I_{hkl} del patrón de difracción experimental $I(2\theta)$ generalmente trae aparejadas complicaciones debido a la ambigüedad que surge de la superposición de diferentes reflexiones (hkl) al mismo valor o valores muy próximos de 2θ .

Los métodos de optimización global se presentan como una alternativa para la obtención de un modelo estructural evitando la extracción de intensidades. Los modelos así obtenidos son refinados luego a través del método de Rietveld. Estos métodos de optimización global se basan en la minimización de una cierta función de costo que depende de los parámetros estructurales del problema. La función de costo debe estar definida de manera tal que sea razonable suponer que el conjunto de parámetros que conduce al valor mínimo de la misma se corresponde con el modelo estructural adecuado.

Las funciones de costo más utilizadas son aquellas basadas en la energía de red, la diferencia entre los difractogramas experimental y calculado, o alguna figura de mérito definida a partir de valores experimentales de parámetros tales como longitudes y ángulos de enlace.

En este trabajo se analizan resultados obtenidos en nuestro laboratorio utilizando como métodos de optimización global el Templado Simulado y el Método del Pivote y como función de costo una combinación entre la energía de red y un término dependiente de los datos de difracción.

Este nuevo enfoque fue aplicado al estudio de una serie de óxidos mixtos de diversa complejidad, lográndose una gran eficiencia para obtener la estructura correcta en todos los casos estudiados, aun en los más complejos, donde el número de grados de libertad del sistema asciende a 90 (30 átomos independientes en la celda unidad).

DINÁMICA DE REACCIONES DE ÁTOMOS ALCALINOS TÉRREOS EN SISTEMAS HAZ-GAS Y HACES CRUZADOS

Carlos A. Rinaldi

INFIQC, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba.

E-mail: crinaldi@mail.fcq.unc.edu.ar

Las reacciones de átomos alcalinos térreos (Ca, Ba, Mg) con especies oxidantes y haloalquenos han sido estudiadas en sistemas haz-gas y haces cruzados. Estos haces han sido generados bajo distintas condiciones y el producto quimiluminiscente proveniente de estas reacciones, ha sido ampliamente utilizado con el objeto de obtener información sobre la dinámica de las mismas[1].

En sistemas donde los haces atómicos son generados por técnicas convencionales, estos pueden ser excitados mediante pequeñas descargas a estados meta-estables. La densidad de átomos excitados alcanzada con esta metodología no es posible de obtener ni aun utilizando técnicas láser. A partir de estos haces en condiciones haz-gas y haz-haz se estudiaron las reacciones de Ca^* con CH_3I y Ba^* con N_2O respectivamente. En el estudio de la primera estas reacciones la emisión paralela de la transición $\text{CaI} (X^2\Sigma^+ \leftarrow A^2\Pi_{1/2})$ presenta una interesante mezcla de los casos *a* y *c* de Hund[2]. La segunda reacción se utilizó para desarrollar una técnica que permite medir la distribución espacial de los productos quimiluminiscentes, en este caso del BaO^* y observar la dinámica de la misma[3]. Por otra parte, en los sistemas donde los haces atómicos son generados por ablación láser de metales alcalinos, los mismos presentan características muy distintas. Estos haces se los conoce como hipertérmicos porque poseen una distribución de velocidades que no es posible de alcanzar mediante las técnicas de efusión con horno a altas temperaturas. Mediante esta técnica se estudiaron las reacciones de Ca^* con CF_2Cl_2 y Ba con N_2O en condiciones haz-gas y haz-haz. En el primer caso se observó la emisión de $\text{CaF}(X^2\Sigma^+ \leftarrow A^2\Pi_{1/2})$ que mostró una apreciable variación con el aumento de la energía de colisión. Esta emisión muestra nuevamente un comportamiento muy interesante, pero esta vez en términos de una mezcla de los casos *a* y *b* de Hund[4]. Finalmente en el caso de la reacción de Ba con N_2O la quimiluminiscencia muestra una dependencia con la energía de colisión que puede ser explicada en términos del reparto de la energía vibro-rotacional en el producto de la reacción (BaO)

Los sistemas estudiados han sido utilizados como base para los recientes desarrollos logrados en esta área de la Físico Química e ilustrarán el potencial de los mismos para investigar la dinámica de estas reacciones en sistemas mas complejos.

Referencias

- 1- J.M. Orca, A. Laplaza, C. A. Rinaldi, G. Tardajos and A. González Ureña Chem.Phys., (220),337,1997
- 2- A. Laplaza, J.M. Orca, C. A. Rinaldi, G. Tardajos and A. González Ureña J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92,3671,1996
- 3- C. A. Rinaldi, M. De Castro, S. Skowroneck and A. González Ureña. Physical Chemistry Chemical Physics,2,723-727,2000. M. De Castro, C. A. Rinaldi, L. M. Gamo., J. O. Caceres and A. González Ureña Physical Chemistry Chemical Physics,2,4115-4120,2000
- 4- G. Pino, C. A. Rinaldi, and Juan C. Ferrero. Chemical Physics Letters 349, 463-470, 2001

ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS EN MATRICES ASISTIDOS
POR CÁLCULOS TEÓRICOS

Rosana Mariel Romano

CEQUINOR (CONICET-UNLP), 47 esq. 115, (1900) La Plata

E-mail: romano@quimica.unlp.edu.ar

El estudio espectroscópico de especies aisladas en matrices de gases inertes generadas fotoquímicamente a bajas temperaturas, en combinación con estudios computacionales, constituye una herramienta muy conveniente para el estudio de moléculas inestables en condiciones normales, radicales libres y complejos moleculares. La posibilidad de aislar e identificar especies intermediarias reactivas contribuye al esclarecimiento de los mecanismos de reacción y por lo tanto permite diseñar nuevas estrategias para la obtención de especies por vía fotoquímica.

El estudio fotoquímico de compuestos sulfenilcarbonílicos aislados en matrices, $XC(O)SY$, reveló interesantes cambios conformacionales y de fotodescomposición, en lo que puede considerarse como un mecanismo complejo de pasos múltiples. En primer lugar la irradiación con luz UV-visible produce la randomización conformacional; mediante este mecanismo se aislaron por primera vez compuestos del tipo $CIC(O)SY$ con conformación *anti* (siendo la forma *syn* la única observada anteriormente). La fotodescomposición ocurre a través de tres canales diferentes. Un camino es la eliminación de CO y la consecuente formación de la especie XS , a través del cual fue posible el aislamiento de especies nuevas, como por ejemplo la molécula triatómica $BrSCl$. Otro mecanismo alternativo resulta en la eliminación de OCS y la formación de XY ; un resultado interesante surgido de este segundo camino fue la primera medida del espectro IR de la molécula $BrCl$ aislada. La posterior recombinación fotoquímica de OCS y XY conduce a la formación del isómero constitucional $YC(O)SX$. Mediante este mecanismo se aisló por primera vez el compuesto $BrC(O)SCl$. Como caso particular, las especies $CH_3C(O)SY$ experimentan un tercer canal de descomposición mediante el cual se forma ceteno y HSY .

Una de las características de esta técnica, que la transforma en una herramienta tan importante para este tipo de estudios, es el aislamiento de las especies diluidas en una matriz rígida e inerte (por ejemplo Ar sólido). Esto implica que los mecanismos propuestos se basen en reacciones de tipo unimolecular, lo que surge de la imposibilidad de encuentro de dos moléculas en las condiciones experimentales planteadas. De igual modo, una vez producida la reacción fotoquímica, los fragmentos se ven confinados al mismo sitio de matriz, y por lo tanto con altas probabilidades de interacción. Es por ello que la técnica resulta ideal para el estudio de interacciones intermoleculares como las presentes en complejos o aductos moleculares. Se han aislado una gran cantidad de complejos en matrices siguiendo dos estrategias diferentes: la deposición de complejos formados en fase gaseosa y la obtención del complejo "in situ" por irradiación fotoquímica de especies moleculares. Con asistencia de cálculos computacionales se determinaron propiedades estructurales y de interacción, encontrándose especies con características perfectamente definidas e independientes del mecanismo de formación de las mismas. El estudio de estos complejos, identificados en algunos casos como intermediarios, revela información necesaria para completar la investigación de los mecanismos fotoquímicos.

Agradecimientos: Fundación Antorchas, UNLP, CONICET.

MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS. DE LA "LEGOQUÍMICA" A LOS ÓXIDOS MESOPOROSOS

Galo Soler-Illia

Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie – Paris
UAQ, CNEA, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Pcia de BsAs

El campo de la "Química de la Materia Organizada" está experimentando una asombrosa expansión. De la unión de dos conceptos básicos (técnicas de síntesis via sol-gel con autoensamblado de *templates*, o moldes supramoleculares), resulta posible la síntesis de materiales que presentan una superestructura ordenada a nivel mesoscópico (en el orden de 2-100 nm). El interés innovador de estos *materiales híbridos* es la posibilidad de explotar estos *sistemas nanoheterogéneos organizados* con propiedades que surgen de la sinergia entre una red inorgánica y diferentes funcionalidades orgánicas. La *organización en la escala mesoscópica* permite imaginar nuevas e interesantes propiedades y aplicaciones (sensores, soportes de catalizadores, nanorreactores, materiales ópticos) son posibles.

Existen dos aproximaciones básicas para diseñar nuevas fases con características controladas: la aproximación combinatorial o un enfoque racional, a partir de una comprensión de los múltiples procesos fisicoquímicos que tienen lugar en la síntesis de compuestos híbridos (óxido/surfactante) organizados en la escala nanométrica. (*interacciones selectivas, nanosegregación, formación de la interfaz híbrida*). Un delicado balance de interacción permite obtener una amplia gama de fases híbridas: desde dispersiones ordenadas de nanopartículas, hasta sistemas de poros ordenados (microporos, mesoporos), o incluso sistemas de porosidad jerárquica, en forma de polvos, films o geles.

En nuestros trabajos, hemos intentado comprender nuestros complejos sistemas de reacción para poder diseñar métodos de síntesis de híbridos mesoestructurados (MO_2 /tensioactivo, MO_2 /polímero, MO_2 con diferentes funcionalidades), y de los correspondientes óxidos mesoporosos. Esa comprensión de los procesos químicos nos permitió desarrollar un enfoque de síntesis para gobernar la síntesis de fases mesoestructuradas de MO_2 (M=Si, Ti, Zr..., Zr/Ce, Si/Zr), para obtener materiales homogéneos, sorteando los problemas de compatibilidad química. Paralelamente, desarrollamos métodos para generar arreglos de partículas nanocristalinas, basados en la utilización de bloques de construcción inorgánicos preformados ("Legoquímica"). En esta presentación, haremos hincapié en la caracterización fisicoquímica (estructural y espectroscópica) de nuestros sistemas, que permite desarrollar un modelo de la formación de estos sólidos complejos, basado en la compatibilidad de la red inorgánica con las moléculas utilizadas como molde supramolecular.

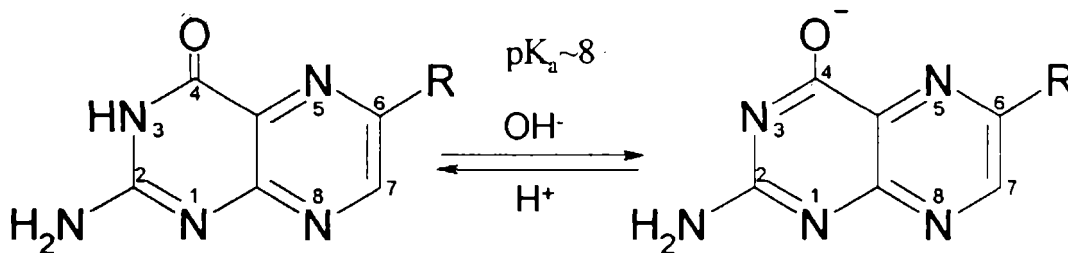
FOTOQUÍMICA Y PROPIEDADES FOTOSENSIBILIZADORAS DE DERIVADOS PTERÍNICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

Andrés H. Thomas

**Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP
Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina.
e-mail: athomas@inifta.unlp.edu.ar**

Las pterinas son una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos que están ampliamente distribuidos en los sistemas biológicos. Algunos integrantes de este grupo participan en importantes reacciones bioquímicas del metabolismo de aminoácidos y nucleótidos. Otros derivados se encuentran presentes como pigmentos en las alas de ciertas mariposas.

Las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de las pterinas en solución acuosa han adquirido importancia desde que se ha demostrado su participación en procesos fotobiológicos. Se ha propuesto que algunos derivados pterínicos cumplen funciones como receptores fisiológicos de luz UV. Por ejemplo, ha sido propuesto que pueden actuar como antenas para la luz azul en plantas superiores y microorganismos. La enzima DNA fotoliasa, que desencadena una serie de mecanismos de defensa celular contra los daños producidos por la luz UV, contiene un derivado pterínico capaz de funcionar como antena detectora de dicha luz. Las pterinas también muestran interés como posibles fotosensibilizadores en reacciones que tienen lugar en organismos expuestos a radiación UV. Se ha propuesto, por ejemplo, que las pterinas podrían jugar algún rol en la generación de distintos cánceres de piel provocados por luz de tipo UV-A (320-400 nm). También se ha demostrado la participación de las pterinas en patologías de la piel como el vitiligo, en el cual se ha comprobado su acumulación en las lesiones.



Hemos estudiado la fotooxidación en soluciones acuosas, por luz UV-A de varios compuestos pterínicos que difieren entre sí en el sustituyente en la posición 6: pterina, ácido fólico, 6-hidroximetilpterina, 6-formilpterina y 6-carboxipterina. Los estudios se realizaron en el rango de pH comprendido entre 4 y 12, donde las pterinas presentan dos formas ácido-base (Figura). Se comprobó que estas reacciones son fuertemente dependientes del pH y de la naturaleza química del sustituyente. Por acción de la luz la molécula de ácido fólico se escinde y oxida dando 6-formilpterina en una reacción en la cual participa el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) como intermediario activado. 6-Hidroximetilpterina y 6-formilpterina se transforman en intermediarios que luego reaccionan térmicamente con el O_2 , generando H_2O_2 como producto. En todas estas reacciones la oxidación se produce en el sustituyente. El doble anillo pterínico, por su parte, también sufre alteraciones por acción de la luz UV-A, pero a velocidades mucho menores.

Por otro lado, estudiamos las propiedades fotosensibilizadoras de las pterinas. Hemos demostrado que muchas pterinas son buenos productores de $^1\text{O}_2$ en soluciones acuosas. Además participan en procesos de daño fotoinducido del ADN y varios nucleótidos.

INSERCIÓN DE RADICALES C-CENTRADOS EN LA FOTÓLISIS DE UN POLIELECTROLITO DE RE(I)

Ezequiel Wolcan

INIFTA, UNLP, Casilla de Correo 16 Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina

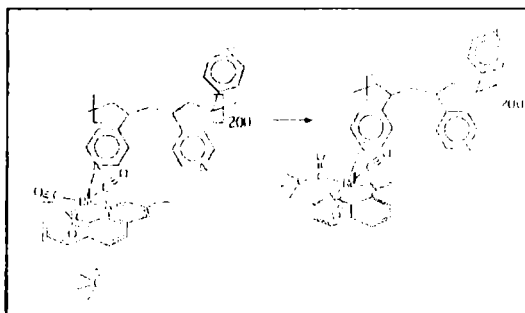
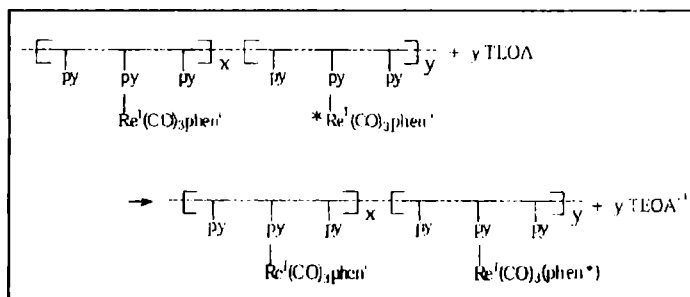
E-mail: ewolcan@inifta.unlp.edu.ar

En las últimas tres décadas se han realizado numerosos estudios en complejos tricarbónicos de Re(I) en donde el metal se encuentra coordinado a azinas mono o bidentadas. De entre los estados excitados accesibles de estos complejos, los estados de transferencia de carga de metal a ligando (MLCT) y los estados intra-ligandos (IL) son generalmente los responsables de la emisión observada a temperatura ambiente. Se ha utilizado un diseño racional en la síntesis de los ligandos azinicos para modificar las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de estos complejos de modo de que pudieran ser utilizados en áreas tales como (i) estudios de transferencia de electrones, (ii) conversión de energía solar y en potenciales aplicaciones técnicas en catálisis. Otra forma de abordar las investigaciones consistió en pegar el complejo metálico que contiene el cromóforo a un esqueleto polimérico de naturaleza orgánica.

En particular, en los polímeros derivados de la poli-4-vinilpiridina (vpy) del tipo $\{(vpy)_2-vpyRe(CO)_3(L)^+\}_{200}$, en donde L = 1,10-fenantrolina (phen) y/o 2,2'-bipiridina (bpy), los estados excitados MLCT experimentan una aniquilación y/o fotólisis secundaria más eficiente que en el caso de los estados excitados MLCT del monómero correspondiente $Re(CO)_3(L)^+$. En los polielectrolitos $\{(vpy)_2-vpyRe(CO)_3(bpy)^+\}_{200}$ la formación de estructuras espaciales ovilladas-predominantes a bajas temperaturas y en mezclas de solventes de polaridades extremas-favorece esta eficiente aniquilación de los estados excitados MLCT.

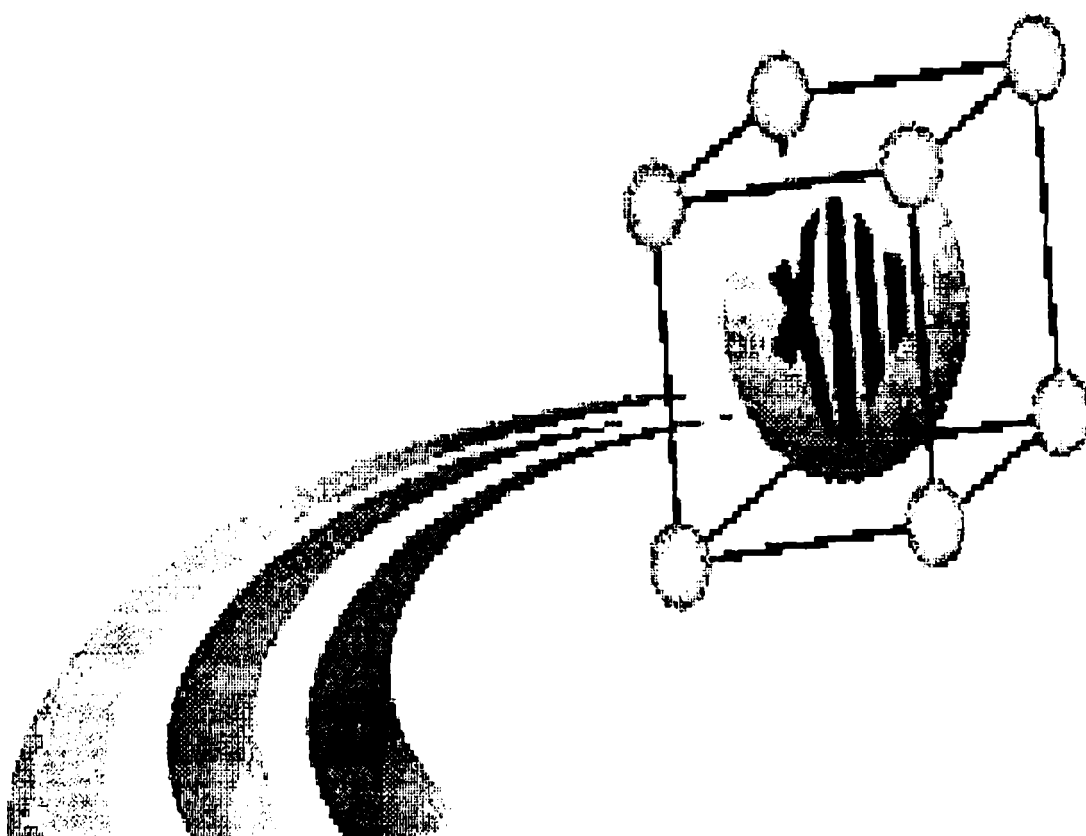
El quenching reductivo de los estados excitados MLCT del polímero $\{(vpy)_2-vpyRe(CO)_3(phen)^+\}_{200}$ utilizando t. tanclamina (TEOA) como reductor de sacrificio reveló la presencia de procesos de transferencia de electrones a lo largo de la cadena polimérica.

La naturaleza de los productos de esta última reacción es consistente con la inserción de radicales centrados en el C en los CO coordinados al cromóforo de Re(I).



SECCIÓN A

***CINÉTICA Y
FOTOQUÍMICA***



**XIII Congreso Argentino
de Fisicoquímica y Química Inorgánica.
7 al 10 de Abril – 2003 - Bahía Blanca - Argentina**

SECCIÓN A

Sección y Número	TITULO	AUTOR	Modalidad
A1	ESTUDIO DE LA REACCION ENZIMATICA ENTRE α - QUIMIOTRIPSINA Y β -NAFTILACETATO EN MEDIO HOMOGÉNEO Y EN MICELAS INVERSAS DE AOT	A. Biasutti ¹ , M. Funes ¹ , R.D. Falcone ¹ , N. M. Correa ¹ , J.J. Silber ¹ E. Lissi ² , E. Abuin ²	Oral
A2	ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE LOS RADICALES SULFATO EN INTERFACES SÍLICE - AGUA.	Paula Caregnato, Verónica Mora, <u>Daniel Mártire*</u> y <u>Mónica C. Gonzalez*</u>	Oral
A3	RESPUESTA DE SONDAS FOTOFISICAS EN FILMS DE SÍLICA MESOESTRUCTURADOS Y SUS PRECURSORES	<u>M. Claudia Marchi</u> , Sara A. Bilmes	Oral
A4	FLASH FOTOLISIS DEL O ₃ EN PRESENCIA DE CF ₂ Cl ₂ EN UN SISTEMA DE FLUJOS A BAJA PRESION	<u>J. Codnia</u> , F. A. Manzano, M. L. Azcárate	Poster
A5	FOTODISOCIACION DEL SiF ₄ CON LASER DE CO ₂	<u>A. N. Alcaráz¹</u> , J. Codnia ² , M. L. Azcárate ²	Poster
A6	ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS DEL AMINOSULFONIL BENZOATO DE ETILO POR FE(III). EFECTO DEL pH	Alcira Trinelli y <u>María dos Santos Afonso</u>	Poster
A7	HIDRÓLISIS DE FTALATOS DE ARILO. ¿MECANISMO CONCERTADO O EN ETAPAS?	<u>Gabriel O. ANDRES</u> , Alejandro M. GRANDADOS y Rita H. de ROSSI	Poster
A8	ASOCIACIÓN DE LOS COMPLEJOS Cr(NN) ₃ ³⁺ POLIPIRIDÍNICOS A CICLODEXTRINAS	<u>Rodolfo A. Boero</u> , Walter A. Massad y Gerardo A. Argüello*	Poster
A9	ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERFLUOROMETILOXALATO	<u>M.L. Azcárate¹</u> , J. Codnia ¹ , F.A. Manzano ¹ , M.A. Burgos Paci ² , G.A. Argüello ²	Poster
A10	DESACTIVACIÓN DE LUMINISCENCIA DE Eu(III) Y Tb(III) POR METALES DE TRANSICION DESACTIVACIÓN DE LUMINISCENCIA DE Eu(III) Y Tb(III) POR METALES DE TRANSICION	<u>B.C.Barja</u> , M. Pereg, P. Aramendía	Poster

A11	HIDROLISIS DE ALCOHOXICARBENOS DE FISCHER. INFLUENCIA DEL GRUPO OR ₁ EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	Martin ZOLOFF MICHOFF, Alejandro M. GRANADOS, Rita H. de ROSSI	Poster
A12	CINETICA DE DESACTIVACION DE ESTADOS EXCITADOS DE ALOXAZINAS E ISOALOXAZINAS POR DADORES DE ELECTRONES. COMPARACIÓN ENTRE AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS	Sonia Bertolotti ¹ , Gabriela Porcal ¹ , Maria V. Encinas ² y Carlos Previtali ¹	Poster
A13	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS PERÓXIDOS F ₃ OC(O)OOC(O)F Y CF ₃ OC(O)OOCF ₃	Maximiliano A. Burgos Paci, Plácido García, Gustavo A. Argüello	Poster
A14	CINETICA DE REACCIONES DE ÁTOMOS DE F Y DE Cl CON RADICALES FC(O)O	Maria P. Badenes, Adela E. Croce y Carlos J. Cobos	Poster
A15	REACCIONES DE RECOMBINACIÓN DE RADICALES: VALIDEZ DE LA REGLA DE LA MEDIA GEOMÉTRICA	Norma B. Caballero y Adela E. Croce	Poster
A16	EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA ACCIÓN DE ANTIOXIDANTES TERAPÉUTICOS: ÁCIDOS 4- Y 5-AMINOSALICILICO.	Cristina Castillo, Susana Garrido, Romina Yppolito, Sonia Bertolotti and Norman A. García	Poster
A17	ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE LOS CLORUROS DE SM Y CE EN ATMÓSFERA CL ₂ -AR.	Esquivel, M.R. ¹ , Bohé, E. y Plaznevich, D.M. ^{1,2}	Oral
A18	DESACTIVACIÓN NO RADIATIVA DE AMINOÁCIDOS TIPO MICOSPORINA EXCITADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA	Federico R. Conde, M. Sandra Churio ¹ y Carlos M. Previtali ²	Poster
A19	INTERACCIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON POLINUCLEÓTIDOS	Ruiz, Gustavo; Wolcan, Ezequiel; Juliarena, Paula y Feliz, Mario R.	Poster
A20	¿FUNCIONA EL PUENTE -COO-COMO "AISLADOR"?	Juliarena, Paula, Wolcan, Ezequiel; Ruiz, Gustavo, Lezna, Reynaldo O y Feliz, Mario	Poster
A21	REACCIONES PARALELAS Y CONSECUTIVAS: CRITERIO DE LOS PUNTOS ISOSBÉSTICOS	Adela E. Croce	Poster
A22	RETIRADO		

A23	SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA PARA LA ISOMERIZACIÓN DE XILENOS	<u>Andrea L. Deshayes</u> ¹ , Eduardo E. Miró ¹ y Gabriel I. Horowitz ²	Poster
A24	EFEECTO DEL SOLVENTE SOBRE LA REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA DE LA CHALCONA DE NARINGINA	<u>Evangelina A. González</u> , <u>Mónica A. Nazareno</u> , Claudio D. Borsarelli	Poster
A25	EFEECTO DE ADITIVOS SOBRE LA AGREGACIÓN E HIDRÓLISIS DE PERFLUOROCTANOATO DE FENILO EN AGUA	<u>Mariana A. FERNÁNDEZ</u> , Natalia CORTÉS, Rita HOYOS de ROSSI	Poster
A26	DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL	<u>G. Custo</u> ⁽¹⁾ , <u>M. Ortiz</u> ⁽¹⁾ , <u>H. Bellavigna</u> ⁽¹⁾ , <u>D. Rodriguez</u> ⁽²⁾ , <u>M.I. Litter</u> ⁽¹⁾ y C.	Poster
A27	DETERMINACIÓN DE O ₂ (¹ Δ _g) GENERADO POR NUEVAS 9,10 ANTRAQUINONAS. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS ESTACIONARIAS Y EN TIEMPO RESUELTO	<u>L.R. Comini</u> ¹ , <u>S.C. Nuñez</u> ¹ , <u>M. Sarmiento</u> ² , <u>J.L. Cabrera</u> ¹ y <u>G. Argüello</u> ² .	Poster
A28	REACCIONES DE FOTOISOMERIZACIÓN EN CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS Y NEMÁTICOS QUIRALES	<u>M. Bossi</u> ⁽¹⁾ , <u>J. B. Rodriguez</u> ⁽²⁾ , <u>P. F. Aramendia</u> ⁽¹⁾	Poster
A29	METALOPORFIRINAS CON USO POTENCIAL COMO AGENTES FOTOTERAPÉUTICOS	<u>M. Elisa Milanesio</u> , <u>Juana J. Silber</u> , <u>Edgardo N. Durantini</u>	Poster
A30	AGREGACIÓN DE SALES DE ONIO EN SOLUCIONES ACUOSAS	<u>Maria L. Gómez</u> , <u>Mari Bohorquez</u> , <u>Hernán A. Montejano</u> y <u>Carlos M. Previtali</u>	Poster
A31	DEGRADACIÓN FOTOSENSITIZADA DE BIXINA	<u>Mariana A. Montenegro</u> ² , <u>Alessandro Ríos</u> ¹ , <u>Mónica A. Nazareno</u> ² , <u>Adriana Z. Mercadante</u> ¹ , <u>Claudio D. Borsarelli</u> ²	Poster
A32	INTERACCIONES ENTRE COLORANTES FENOXACÍNICOS Y SALES DE ONIO	<u>Sonia Bertolotti</u> , <u>Hernán Montejano</u> y <u>Carlos Previtali</u>	Poster
A33	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITROBENCENO USANDO UNA ZEOLITA TIPO FE-ZSM5 EN PRESENCIA DE H ₂ O ₂	<u>Fernando Garcia Einschlag</u> ^a , <u>Jorge López</u> , <u>Luciano Carlos</u> , <u>Juan Triszcz</u> , <u>Juan Felice</u> , <u>Elena Basaldella</u> ^b y <u>Alberto Capparelli</u> ^a	Poster

A34	FOTOSÍNTESIS DE ENDOPERÓXIDOS Y SU DEGRADACIÓN TERMO Y SONOASISTIDA. ¿EFECTO SONODINÁMICO ?	Walter <u>Duco</u> , Viviana Grosso y A. T. Soltermann	Poster
A35	CONSTANES DE VELOCIDAD ABSOLUTAS PARA LAS REACCIONES DE O(³ P) CON HALOBUTENOS A 298 K	M. A. Teruel, R. A. Taccone y <u>S.I. Lane</u>	Oral
A36	ESTUDIO CINÉTICO DE LOS FOTOPROCESOS SENSIBILIZADOS DE RIBOFLAVINA EN PRESENCIA DE FLAVONOIDES	<u>Montaña P^a</u> , Miskoski S ^b , Criado S ^b , Gianello J ^c , Pappano N ¹ , Debattista N ¹ y García N ^b	Poster
A37	FOTOQUÍMICA DE CONTAMINANTES HIDROXIAROMÁTICOS EN PRESENCIA DE PIGMENTOS NATURALES	<u>Ernesto Haggi^a</u> , Sonia Bertolotti ^b y Norman A. Garcia ^b	Poster
A38	FOTOOXIDACIÓN DE DISTINTAS ESPECIES IONIZADAS DE DIHIDROXIPIRIDINAS	<u>Adriana Pajares¹</u> , José Gianotti ¹ , Guillermo Stettler ¹ , Juan P. Escalada ¹ , Sonia Bertolotti ² , Sandra Miskoski, Francisco Amat-Guerri ³ , Norman A. Garcia ²	Poster
A39	REACCIÓN DE NO ₂ CON PERFLUOROPROPENO, C ₃ F ₆	J. CZARNOWSKI	Poster
A40	USO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS PARA LA OPTIMIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DE NTA SOBRE TIO ₂	Carina A. Emilio, <u>Marta I. Litter</u> , Jorge F. Magallanes y Esteban M. Rosasco	Poster
A41	RETIRADO		
A42	DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELO MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS	<u>Ana Maria Beccaglia</u> , Carlos A. Rinaldi y Juan C. Ferrero	Poster
A43	Reactividad de OXIGENO SINGLETE con derivados DE TRIPTOFANO EN MEMBRANAS LIPOSOMALES.	<u>A. Posadaz</u> , M. A. Biasutti, N. M. Correa y N. A. García	Poster
A44	STUDIO DE LA PARTICIPACIÓN DE OXÍGENO SINGLETE (O ₂ (¹ Δ _g)) EN LA DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA DE PTERINA	Andrés H. Thomas, Carolina Lorente, <u>Franco M. Cabrerizo</u> , Laura Dántola, Gabriela Petroselli, Alberto L. Capparelli	Poster

A45	FOTOOXIDACIÓN DE ANTIBIÓTICOS SULFANÍLICOS SENSIBILIZADA POR VITAMINA B2 Y COLORANTES ARTIFICIALES. CONSECUENCIAS MICROBIOLÓGICAS	<u>Marta Díaz</u> ¹ , <u>Marta Luiz</u> ¹ , <u>Sonia Bertolotti</u> ² , <u>Sandra Miscoski</u> ² y <u>Norman A. García</u> ²	Poster
A46	GENERACIÓN DE OXÍGENO SINGLETE POR COMPLEJOS DE RUTENIO(II) EN MEDIO MICELAR	<u>María Isela Gutiérrez</u> ¹ , <u>Claudia G. Martínez</u> ² , <u>David García-Fresnadillo</u> ³ , <u>Guillermo Orellana</u> ³ , <u>André M. Braun</u> ² , <u>Esther Oliveros</u> ²	Poster
A47	VIDEOQUIMILUMINISCENCIA EN HACES CRUZADOS: DINAMICA DE LA REACCION $Ba(^1S_0) + N_2O \rightarrow BaO(A^1\Pi) + N_2$	<u>Maximiliano Rossa</u> , <u>Rafael P. Fernández</u> , <u>Carlos A. Rinaldi</u> y <u>Juan C. Ferrero</u>	Poster
A48	MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE CR(VI) FOTOCATALIZADA POR TIO ₂ EN PRESENCIA DE ÁCIDO OXÁLICO	<u>Juan J. Testa</u> ^{1,2,3} , <u>María A. Grela</u> ⁴ y <u>Marta I. Litter</u> ¹	Poster
A49	MECANISMO DE SUSTITUCIÓN Y CICLIZACIÓN EN REACCIONES DE N-ALQUILTRINITROANILINA EN MEDIO BÁSICO	<u>María Laura SALUM</u> , <u>Elba I. BUJAN</u>	Poster
A50	DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DE HALOTIOFENOS. MECANISMOS DE REACCION	<u>Jorge D. Nieto</u> ¹ , <u>Adriana C. Olleta</u> ¹ , <u>Silvia I. Lane</u> ¹ y <u>Elena V. Oexler</u> ¹ . <u>Olga S. Herrera</u> ² y <u>Marta S. Díaz</u> ²	Poster
A51	FOTODISOCIACIÓN DE DIAZENOS ASIMÉTRICOS: EFECTO CAJA DE SOLVENTE	<u>P. Hoijemberg</u> ^a , <u>D. Wetzler</u> ^a , <u>M.L. Japas</u> ^b , <u>P. Aramendia</u> ^a , <u>C. Sanramé</u> ^c , <u>M. García Garibay</u> ^c	Poster
A52	EFICIENCIA DE LOS SISTEMAS FOTOINICIADORES: RU(BPY) ₃ ^{1,2} -AMINA EN LA POLIMERIZACIÓN RADICALARIA DE ACRILAMIDA EN MEDIO ACUOSO	<u>Claudia Rivarola</u> , <u>Sonia Bertolotti</u> y <u>Carlos Previtali</u>	Poster
A53	CINÉTICA DE DEGRADACION DE CLORIMURON	<u>Romina C. Pessagno</u> , <u>J. J. Czarnowski</u> [#] y <u>M. dos Santos Afonso</u>	Poster
A54	ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA FOTODESCOMPOSICIÓN DEL HERBICIDA TRIFLURALINA	<u>M. G. Sarmiento</u> y <u>G. A. Argüello</u>	Poster
A55	FOTOLIBERACION DE OXIDO NITRICO (NO) EN METALONITROSILOS	<u>Jose A. Olabe</u> ¹ , <u>Mariela Videla</u> ¹ , <u>Silvia E. Braslavsky</u> ²	Poster

A56	CAMBIOS EN LA ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE BENDIOCARB Y PROMECARB EN PRESENCIA DE CICLODEXTRINAS	Natalia L. PACIONI y Alicia V. VEGLIA	Poster
A57	MECANISMO DE LA ADICION DE SH ⁻ EN EL NITROPRUSIATO	Vicente G. Povse y José A. Olabe	Poster
A58	CAMBIOS EN LA ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE BENDIOCARB Y PROMECARB EN PRESENCIA DE CICLODEXTRINAS	Natalia L. PACIONI y Alicia V. VEGLIA	Poster
A59	ESTUDIO DE LA CINETICA DE INACTIVACIÓN DE <i>ESCHERICHIA COLI</i> MEDIANTE RADIACIÓN UV	Marisol D. Labas, Carlos A. Martín, Alberto E. Cassano	Poster
A60	EFECTO DE DONORES Y ACEPTORES DE ELECTRONES SOBRE LA FLUORESCENCIA DE CDS-Q EN SISTEMAS MICELARES	Carlos A. SUCHETTI, Ricardo H. LEMA y Mauricio HAMITY	Poster
A61	DESACTIVACIÓN DE ESPECIES OXIDANTES POR DROGAS ANTIMUSCARÍNICAS: ATROPINA Y DERIVADOS	Susana Criado, Carina Guardianelli, Jimena Tuninetti, Patricia Molina y Norman A. García	Poster
A62	EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE NUEVOS COMPLEJOS DE DIMANGANESO EN LA DISMUTACION DE H ₂ O ₂	Sandra SIGNORELLA, Claudia PALOPOLI, Verónica DAIER, Hernán BIAVA, Diego MORENO, Mónica DE GAUDIO	Poster
A63	FLUORESENCIA DE 4-AMINOFTALIMIDA EN MEZCLAS DE CO ₂ - ETANOL SUPERCRITICAS	Diana E. Wezler, Roberto Fernández Prini, Pedro F. Aramendia	Poster
A64	MECANISMO DE LA REACCIÓN DE QUELACIÓN ENTRE ALCL ₃ Y BENZOFENONAS HIDROXILADAS	M. Sancho, M. C. Almandoz, S. E. Blanco, F. H. Ferretti	Poster
A65	INTERCONVERSIÓN DE 4'(OCH ₃)FLAVANONA Y 2'(OH)4(OCH ₃) CHALCONA. CONSTANTE DE FORMACIÓN DEL ENOLATO	M. A. Filippa, S. Andujar, S. E. Blanco, F. H. Ferretti	Poster
A66	ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEORICO DE LAS REACCIONES DE INTERCONVERSION 2'-HIDROXICHALCONA-FLAVANONA	E.I. Gasull, J.A. Boscoboinik, M. Purino y F.H. Ferretti	Poster

A1
Oral

ESTUDIO DE LA REACCION ENZIMATICA ENTRE α - QUIMIOTRIPSINA Y β -NAFTILACETATO EN MEDIO HOMOGÉNEO Y EN MICELAS INVERSAS DE AOT

M. A. Biasutti¹, M. Funes¹, R.D. Falcone¹, N. M. Correa¹, J.J. Silber¹
E. Lissi², E. Abuin²

¹Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3. (5.800)
Río Cuarto. Argentina. Phone/fax: 54-358-4676233
E-Mail: rfalcone@exa.unrc.edu.ar

²Facultad de Química y Biología. Universidad de Santiago de Chile. Casilla 40-
Correo 33, Santiago, Chile

Se realizó un estudio comparativo de la influencia del medio micelar sobre la reacción enzimática de α -quimiotripsina con β -naftil acetato como sustrato de dicha enzima. Se investigó, en primer término, la cinética enzimática en medio homogéneo. Dicha cinética se siguió por espectroscopia UV-Visible a $\lambda = 330$ nm, donde se produce la aparición de la banda correspondiente al β -naftol, que es uno de los productos formados en dicha reacción. Las velocidades iniciales (v_0) se obtuvieron siguiendo la absorbancia a 330 nm en función del tiempo. Con estos valores, es posible determinar los parámetros cinéticos tales como constante de catálisis; k_{cat} y la constante de Michaelis - Menten, K_M , a partir de los gráficos de $[enzima]/v_0$ en función de $1/[sustrato]$.

Por otro lado, se estudio la citada reacción enzimática en micelas inversas con corazón polar formado por glicerol + agua. Las condiciones optimas que permiten la solubilización y actividad de la enzima como asimismo la estabilidad de la microemulsion, se obtuvieron en mezcla Gly:H₂O al 38% y W_s (= $[Gly + H_2O] / [AOT]$) del orden de 13-15. Se determinaron los parámetros cinéticos a diferentes $[AOT]$ y a diferentes valores de W_s . Dichos parámetros cinéticos son comparados con los obtenidos en medio homogéneo, a los fines de determinar la influencia de la micela inversa sobre la reacción enzimática. Asimismo dichas experiencias permiten calcular las constantes de partición de β -naftil acetato y β -naftol.

A 2
Oral

Estudio Cinético de las Reacciones de los Radicales Sulfato en Interfaces Sílice – Agua.

Paula Caregnato, Verónica Mora, Daniel Mártire* y Mónica C. Gonzalez*

INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

FAX: ++54 221 425 4642, E-mail: gonzalez@inifta.unlp.edu.ar

La función que desempeña la superficie de la sílice en los procesos químicos que tienen lugar en la interface líquido/sólido es de importancia para el entendimiento de los mecanismos involucrados en catálisis y en la química ambiental y de suelos. La sílice coloidal resulta ser un modelo adecuado para investigar cinéticas de reacción interfaciales que involucren especies generadas fotoquímicamente debido a su transparencia óptica en el UV cercano y en el visible y a su área específica grande. En la presente exposición, describimos las investigaciones sobre las reacciones de radicales inorgánicos generados fotoquímicamente, en particular el radical sulfato ($SO_4 \cdot^-$), con la superficie de nanopartículas de sílice. Nuestros resultados experimentales indican que los radicales $SO_4 \cdot^-$ se "adsorben" sobre la superficie de la nanopartícula, dando lugar a la formación de un aducto con $\lambda_{max} \approx 330$ nm ($\epsilon \approx 7000$ cm⁻¹ M⁻¹) y reactividad similar a la del radical sulfato en solución acuosa. Los aductos reaccionan con el agua adsorbida en la superficie y con menor eficiencia, con los iones $\equiv SiO^-$ correspondientes a silanoles geminales y simples para dar defectos superficiales del tipo $\equiv SiO \cdot$. Estos últimos muestran espectros muy similares con $\lambda_{max} \approx 600$ nm ($\epsilon \geq 2100$ cm⁻¹ M⁻¹) pero distinta reactividad. Los sitios $\equiv SiO \cdot$ geminales son más reactivos con etanol y su reactividad recuerda a la del radical $SiO_3 \cdot^-$ en solución acuosa.

A 3
Oral

RESPUESTA DE SONDAS FOTOFISICAS EN FILMS DE SÍLICA MESOESTRUCTURADOS Y SUS PRECURSORES

M.Claudia. Marchi, Sara.A. Bilmes

DQIAYQF-INQUIMAE-FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab. II, (C1428EHA)
Buenos Aires, ARGENTINA.
E-mail: mcm@qi.fcen.uba.ar

Los materiales basados en sílica mesoestructurada son de gran interés por la versatilidad que presentan para ser empleados como catalizadores, materiales ópticos, sensores, membranas, etc. Los films de sílica mesoestructurada presentan mesofases con distintas estructuras (cúbica, hexagonal, lamelar) dependiendo del molde empleado (surfactante, copolímeros de bloque) y de la relación molar molde/Si.

En este trabajo se presenta la respuesta de diferentes sondas fotofísicas en films de sílica mesoestructurados obtenidos por dip-coating a partir de soles de sílica prehidrolizada conteniendo CTAB.

La espectroscopía electrónica de moléculas de colorante, especialmente la espectroscopía de emisión, ofrece un método sensible para reportar el entorno local de dicha molécula. A partir del análisis de los espectros de absorción, de emisión, y la anisotropía de fluorescencia de diversas sondas en películas delgadas de sílica, en dispersiones de surfactante y en los soles precursores se determinó el entorno de la sonda en cada sistema.

De acuerdo con los resultados obtenidos con violeta de cresilo, eritrosina B, Prodan y piren la mesoestructura del film de sílica está directamente relacionada con la del sistema CTAB/etanol empleado como precursor.

A 4

FLASH FOTOLISIS DEL O₃ EN PRESENCIA DE CF₂Cl₂ EN UN SISTEMA DE FLUJOS A BAJA PRESION.

J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate

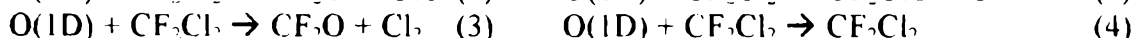
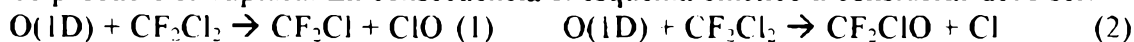
CEILAP (CITEFA-CONICET)

Juan Bautista de La Salle 4397 - (B1603ALO) - Villa Martelli

Buenos Aires -- Argentina

E-mail: jcodnia@citefa.gov.ar

Alrededor de un 30 % del CF₂Cl₂ estratosférico se descompone por reacción con el O(1D) generado a partir de la fotólisis del O₃ en la banda de Hartley ($\lambda < 290$ nm). En la reacción entre el O(1D) y el CF₂Cl₂, además de la desexcitación colisional del oxígeno por parte del CF₂Cl₂ (cc. 4), se esperan 3 canales distintos (cc. 1, 2 y 3), debido a que la energía del enlace C-F hace poco probable su ruptura. En consecuencia el esquema cinético a considerar debe ser:



Los canales 2 y 3 no han sido confirmados aún y existen diferencias significativas en la importancia relativa de cada canal estimada por distintos autores. Con el fin de estudiar esta reacción se desarrolló un sistema de flujos a muy baja presión de manera de poder evitar las reacciones secundarias entre radicales. Se trabajó entre 1 y 30 mTorr de presión total en la celda de flujos, se irradió con un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 10 mJ por pulso, se detectó con un espectrómetro de masas cuadrupolar. Se midió la desaparición de O₃ y CF₂Cl₂ y la aparición de ClO, CF₂O y Cl₂. Se propuso un esquema cinético el cual se resolvió numéricamente obteniéndose una muy buena correlación con las experiencias.

A 5

FOTODISOCIACION DEL SiF₄ CON LASER DE CO₂**A. N. Alcaráz¹, J. Codnia², M. L. Azcárate²****1 Facultad de Ingeniería – UBA, Av. Paseo Colón 850, Buenos Aires****2 CEILAP (CITEFA-CONICET), Juan Bautista de La Salle 4397 - (B1603ALO) - Villa Martelli, Buenos Aires.****E-mail: aalcaraz@citefa.gov.ar**

La separación isotópica por láser (LIS) es un área de creciente interés debido a la utilización práctica de los materiales isotópicamente puros en áreas como la medicina y la industria electrónica. Se ha comprobado que obleas de ²⁸Si puro presentan un aumento de un 60 % en la conductividad térmica respecto del silicio natural y esta propiedad ofrece una alternativa eficiente para la eliminación del calor en los semiconductores. El SiF₄ es un posible precursor para la separación isotópica por láser del silicio.

La fotodisociación del SiF₄ exhibe un marcado incremento con la adición de H₂ y CH₄ respecto de la muestra pura. Esto se debe fundamentalmente a que estos gases actúan como aceptores de los radicales, SiF₃ y F provenientes de la disociación del SiF₄, e inhiben la reacción de recombinación directa que regenera al precursor. En el presente trabajo se determinaron la probabilidad de disociación en función del número de pulsos, de la energía del mismo y de las presiones parciales del reactivo y de los gases aceptores. La desaparición de reactivos y la aparición de productos fue cuantificada por espectrometría FTIR. Para cada uno de los sistemas SiF₄ + H₂ y SiF₄ + CH₄ se propuso un esquema cinético y se resolvió el sistema de ecuaciones asociado obteniéndose una buena correlación con los resultados experimentales.

A 6

ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS DEL AMINOSULFONIL BENZOATO DE ETILO POR FE(III). EFECTO DEL pH**Alcira Trinelli y María dos Santos Afonso****DQIAQF, INQUIMAE, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria – Pabellón II – 3er. piso - (C1428EHA) Buenos Aires – Argentina – e-mail: dosantos@qi.fcen.uba.ar.**

El clorimuron, un herbicida de la familia de las sulfonilureas, se hidroliza para dar 2-(aminosulfonil)benzoato de etilo (ASBE), el cual se cicla en una reacción intramolecular catalizada por bases en una reacción de primer orden en OH⁻ dando sacarina como producto [1]. En este trabajo hemos estudiado la influencia del Fe(III) sobre la reacción de ciclación, trabajando a temperatura y pH constantes, utilizando un sistema pH-stato y siguiendo los cambios de concentración de los reactivos espectrofotométricamente.

En los ensayos con concentraciones de Fe(III) que mantienen una relación [ASBE]/[Fe(III)] < 40 se observó un decaimiento en la absorbancia con el tiempo mientras que cuando la relación [ASBE]/[Fe(III)] ≥ 40 se observó un incremento en la absorbancia.

La reacción química corresponde a una hidrólisis de ésteres del tipo de catálisis ácido base y se encontró que el proceso es catalizado por OH⁻ obteniéndose una ecuación de tipo langmuiriana para la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de OH⁻.

Se estudio la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos y de la temperatura, se propuso un mecanismo que explica los resultados experimentales. se obtuvo una expresión para la ley de velocidad de la reacción así como los parámetros cinéticos de la misma.

[1] H. E. Di Lorco, J. Czarnowski, M. dos Santos Afonso, *Chemosphere* **49** (2002) 353-361.

A 7

HIDRÓLISIS DE FTALATOS DE ARILO. ¿MECANISMO CONCERTADO O EN ETAPAS?

Gabriel O. ANDRES, Alejandro M. GRANDADOS y Rita H. de ROSSI
INFICQ - Departamento de Química Orgánica - Fac. de Ciencias Químicas - UNC
Ciudad Universitaria (5000) Córdoba, Argentina.
e-mail: gabriel@dqo.fcq.unc.edu.ar

Las reacciones de ftalatos de Z-arilo (Z= H, p-CH₃, m- CH₃, p-Cl y m-Cl) han sido estudiadas en un amplio intervalo de pH, de manera de obtener la dependencia de la constante de velocidad de descomposición de los ésteres con el pH. Estas reacciones generan como intermediario común el anhídrido ftálico, el cual se descompone para dar el ácido correspondiente.

De los estudios realizados por debajo de pH 7 se puede concluir que en el estado de transición de la etapa determinante, la ruptura del enlace C--O del éster se encuentra considerablemente avanzado.

Esto es consistente con un mecanismo donde la salida del fenol es la etapa determinante, pero nada nos dice acerca de la posibilidad de formar un intermediario tetrahédrico en el camino de reacción, o de que dicha reacción sea concertada.

Para demostrar o descartar la participación del intermediario tetrahédrico se determinaron las constantes de velocidad de segundo orden de las reacciones entre el anhídrido ftálico y los diferentes Z-fenoles (k_2) que corresponden a la reacción inversa de la hidrólisis de ftalatos de Z-arilos.

El gráfico del $\log(k_2)$ en función del pKa del nucleófilo arrojó un β_{nuc} de 0.4 lo que indicaría una formación temprana del enlace C--O en el ataque nucleofílico del Z-fenóxido.

Se discutirá el mecanismo en base a las correlaciones lineales de energía libre de la reacción directa e inversa.

A 8

ASOCIACIÓN DE LOS COMPLEJOS $\text{Cr}(\text{NN})_3^{3+}$ POLIPIRIDÍNICOS A CICLODEXTRINAS

Rodolfo A. Boero, Walter A. Massad y Gerardo A. Argüello*
INFIQC - Dpto. de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas,
U. N. C. Ciudad Universitaria (5000). Córdoba, Argentina.
E-mail: boerora@hotmail.com, gerardoa@fisquim.fcq.unc.edu.ar

La β -hidropropilciclodextrina (β -CD) es un oligosacárido cíclico formado por siete unidades de D-glucopiranosas. Su interior hidrofóbico puede alojar en solución acuosa, total o parcialmente, un huésped proveniente de una gama de moléculas orgánicas. Sin embargo, hay pocos estudios concernientes a la interacción entre los complejos de los metales de transición y las β -CD.

En el presente trabajo, se estudió la interacción de complejos polipiridínicos del Cromo(III), $\text{Cr}(\text{NN})_3^{3+}$, con β -CD mediante técnicas de absorción, tiempos de vida (τ) e intensidad (I) de luminiscencia. Los valores de τ obtenidos se ajustaron mediante un decaimiento monoexponencial. El mismo conjunto de experiencias se realizaron en presencia y ausencia de O_2 .

Tomando como modelo al $\text{Cr}(\text{bipiridina})_3^{3+}$ se encontró que la curva de titulación, τ^{-1} vs $[\beta\text{-CD}]$, consistió en tres regiones de diferentes pendientes. A muy bajas concentraciones, se observa la formación de un complejo entre un ligando (bipiridina) y la β -CD, mientras que a medida que se incrementa la concentración de β -CD, éstas se irían incorporando sucesivamente a los distintos ligandos. Se observaron comportamientos diferentes en las experiencias con y sin O_2 .

Mediante un modelo que supone que el tiempo de vida observado en presencia de β -CD es un promedio pesado de los tiempos de vida de las distintas especies en solución, se pudieron determinar las respectivas constantes de asociación.

A 9

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERFLUOROMETILOXALATO

M.L. Azcárate¹, J. Codnia¹, F.A. Manzano¹, M.A. Burgos Paci², G.A. Argüello²

¹CEILAP-CITEFA. Zufriategui 4380, Villa Martelli, Bs. As. ²Dpto. de Fisicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas - U.N.C. e-mail:lazarate@citefa.gov.ar.

La degradación atmosférica de CF_3OCH_3 conduce a la formación de $\text{CF}_3\text{OC(O)H}$. Es posible que este formiato reaccione con radicales OH para formar radicales CF_3OCO del cual existen muy pocos estudios.

En el presente trabajo se intenta obtener mas información sobre el radical CF_3OCO utilizando como especie precursora el perfluorometil oxalato, $\text{CF}_3\text{OC(O)C(O)OCF}_3$ (PFMO_x)

Se estudió la disociación del PFMO_x bajo distintas condiciones experimentales:

- 1) Disociación multifotónica IR (DMFIR) utilizando un láser de CO_2 TEA, en geometría de irradiación colimada, $0,6 \text{ J/cm}^2$, sintonizado en la línea 9R(24), 1081 cm^{-1} .
- 2) Utilizando un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso, 10 Hz.
- 3) Utilizando una lámpara UV de Hg de baja presión longitud de onda de irradiación a 254 nm.
- 4) Por descomposición térmica.

La desaparición del reactivo y la aparición de los productos se siguió por espectrometría FTIR. En la disociación con láser a partir del estado electrónico fundamental o del primer estado excitado se obtuvieron los mismos productos mayoritarios $\text{CF}_3\text{OC(O)OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{OC(O)F}$, $\text{F}_2\text{C(O)}$ y CO, en cantidades similares. En la fotoquímica convencional el $\text{CF}_3\text{OC(O)OCF}_3$ fue el producto mayoritario y en la descomposición térmica $\text{F}_2\text{C(O)}$ y en menor proporción FC(O)C(O)F .

A 10

DESACTIVACIÓN DE LUMINISCENCIA DE Eu(III) Y Tb(III) POR METALES DE TRANSICION.

B.C.Barja, M. Pereg, P. Aramendía

DQIAyQF-INQUIMAE-FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab. II, (C1428EHA)

Buenos Aires, ARGENTINA.

E-mail: barja@qi.fcen.uba.ar

Se estudió la desactivación de luminiscencia de complejos de Eu(III) y de Tb(III) por Cu(II), Co(III) y Ni(III) en solución acuosa en estado estacionario y resuelto en el tiempo. Se midieron los tiempos del decaimiento de la fluorescencia de estos compuestos en H_2O y en D_2O hallándose en todos los casos una dependencia monoexponencial. Los valores obtenidos cubren el intervalo que va desde 0.1 a 1.5 ms en H_2O y de 2 a 4 ms en D_2O . A partir de los valores de tiempo de vida en ambos medios se determinaron los números de hidratación de estos compuestos en solución y se estimó la carga de las especies para cada complejo. Las constantes de desactivación (k_q , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) obtenidas de los gráficos de Stern-Volmer aumentan al aumentar la carga negativa de los complejos en estudio, hallándose un valor de $5 \cdot 10^7$ para el $[\text{Eu}(\text{oda})_3]^{3-}$ y de $2 \cdot 10^6$ para el $[\text{Eu}(\text{crot})_3]$. Sólo en el caso del $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ los gráficos de Stern-Volmer no fueron lineales, evidenciando desactivación dinámica y estática.

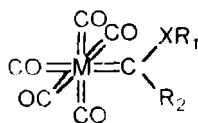
Además, se logró inmovilizar el complejo sólido de $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPA})_3]$ en dos sistemas: 1) en geles mixtos de poliéster y TiO_2 a partir de un precursor de $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ -etilenglicol y alcóxidos de Ti(IV) sobre films de mylar y 2) haciendo reaccionar el precursor de $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ -etilenglicol con TDI en films de PVA sobre vidrio. Los films permiten obtener altas señales de la luminiscencia del complejo cuando son excitados a 290 y 394 nm respectivamente.

A 11

**HIDRÓLISIS DE ALCOHOXICARBENOS DE FISCHER.
INFLUENCIA DEL GRUPO OR₁ EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN**

Martin ZOLOFF MICHOFF, Alejandro M. GRANADOS, Rita H. de ROSSI
INFIQC - Departamento de Química Orgánica - Fac. de Ciencias Químicas - UNC
Ciudad Universitaria (5000) Córdoba, Argentina.
 e-mail: martinz@dqo.fcq.unc.edu.ar

Los carbenos de Fischer son complejos metálicos de Cr, Mo, o W donde el metal tiene estado de oxidación cero (0) y está unido a un ligando carbeno, el cual se encuentra estabilizado por un heteroátomo. La figura ilustra su estructura general. Estos complejos organometálicos son ampliamente utilizados en síntesis orgánica hace ya más de 20 años. En contraste, solo hay escasas publicaciones en las que se aborda la reactividad de estos complejos desde un punto de vista fisicoquímico. En estos trabajos se han determinado parámetros como pK_a, constantes intrínsecas de velocidad de reacción de hidrólisis, aminólisis y adición de metóxido a carbenos de Fischer, que en su gran mayoría contenían como grupo estabilizante OR₁, O-Me u O-Et. En nuestro trabajo presentamos resultados sobre el cambio de la reactividad de estos complejos debido al aumento del tamaño del grupo estabilizante OR₁. Estos resultados muestran que cuando se sustituye en un carbeno de Fischer el grupo O-Me por un O-propilo su constante de velocidad para la hidrólisis cae 2 órdenes de magnitud. También se presentarán los resultados con carbenos sustituidos con O-butilo, O-propilo, O-mentilo. Estos resultados se discutirán en términos del efecto estérico y electrónico de los grupos OR₁.



M= Cr, Mo, W

X= O (alcohoxicarbeno)

X= NH (aminocarbeno)

R₁= alquilo

R₂= alquilo, arilo, etc (cadena lateral)

A 12

**CINETICA DE DESACTIVACION DE ESTADOS
EXCITADOS DE ALOXAZINAS E ISOALOXAZINAS POR
DADORES DE ELECTRONES. COMPARACIÓN ENTRE
AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS**

Sonia Bertolotti¹, Gabriela Porcal¹, María V. Encinas² y Carlos Previtali¹
¹**Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad
Nacional de Río Cuarto, Campus Universitario, 5800 Río Cuarto.**
Sbertolotti@exa.unrc.edu.ar

²**Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Chile**

Las flavinas son pigmentos naturales derivados de la estructura isoaloxazínica, y las reacciones de fotoreducción de estos compuestos por dadores de electrones involucran una reducción inicial por un electrón para generar radicales semiquinónicos.

Debido a que la fotólisis anaeróbica de riboflavina genera como productos principales lumicromo (derivado aloxazínico) y lumiflavina, es interesante hacer un estudio comparativo de la reactividad de estas tres especies.

En este trabajo se presentan estudios de la reacción en metanol de los estados singlete y triplete excitados con aminas alifáticas y aromáticas, como así también con otros dadores de electrones como derivados indólicos y metoxibencenos.

La inhibición de los estados singletes fue estudiada mediante la técnica de conteo de fotón único. La inhibición del estado triplete, los espectros de transitorios y el rendimiento cuántico de formación de iones radicales fue determinado mediante laser flash fotólisis.

Se observaron diferencias notables en la reactividad de dadores aromáticos y alifáticos. Los resultados se discuten dentro de los modelos actuales para la cinética de procesos de transferencia de electrones.

A 13

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS PERÓXIDOS CF₃OC(O)OOC(O)F Y CF₃OC(O)OOCF₃

Maximiliano A. Burgos Paci, Plácido García, Gustavo A. Argüello

**Dpto. de Fisicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas - U.N.C.
e-mail: mburgos@fisquim.fcq.unc.edu.ar.**

El estudio de compuestos formados por átomos de C, O y F se ha intensificado en los últimos años debido al rol que juegan en la química atmosférica. En la degradación de compuestos hidrofluorocarbonados (HFCs) se producen radicales CF₃O_x y FCO_x (x=1,2) que pueden tener un efecto catalítico en la oxidación de CO a CO₂. En estudios de laboratorio se ha demostrado la formación de especies intermediarias tales como CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ y CF₃OC(O)OOCF₃ en sistemas con radicales CF₃O, O₂ y CO. Por otro lado es conocido que los radicales FCO_x en presencia de CO y O₂ forman el peróxido FC(O)OOC(O)F como producto principal.

Interesados en la química de sistemas donde se encuentren ambos tipos de radicales, CF₃O_x y FCO_x, se obtuvo y caracterizó recientemente el peróxido CF₃OC(O)OOC(O)F. El presente trabajo trata el estudio de su descomposición térmica en fase gaseosa así como la del peróxido CF₃OC(O)OOCF₃.

Ambas reacciones se estudiaron a diferentes presiones utilizando como gas diluyente N₂. También se investigó el efecto del agregado de CO en el sistema y se calcularon los parámetros de la ecuación de Arrhenius y la energía del enlace O-O. Los resultados experimentales serán comparados con cálculos ab-initio.

A 14

CINÉTICA DE REACCIONES DE ÁTOMOS DE F Y DE Cl CON RADICALES FC(O)O

María P. Badenes, Adela E. Croce y Carlos J. Cobos

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

E-mail: cobos@inifta.unlp.edu.ar

Se presentan los resultados cinéticos obtenidos para las reacciones F+FC(O)O+M→FC(O)OF+M (1) y Cl+FC(O)O+M→FC(O)OCl+M (2) a 295 K (M=He, CF₄ y SF₆). Los reactivos de la reacción (1) se obtuvieron fotolizando FC(O)OO(O)CF, y los de la (2) fotolizando mezclas del peróxido con Cl₂, con láser de excímeros de ArF y de KrF. La cinética se siguió por espectrofotometría del radical FC(O)O en tiempo real a 545 nm. Se encontró que la fotólisis a 193 nm genera 67% de F y 33% de FC(O)O mientras que a 248 nm se forman aproximadamente cantidades iguales de ambas especies. A partir del estudio de la dependencia de las constantes de velocidad con la presión se determinaron constantes de velocidad en los límites de baja y alta presión. En el intervalo de presiones estudiado, 20-720 mbar, ambas reacciones se encuentran en la región alta del "falloff". Los valores extrapolados a presión infinita para las reacciones (1) y (2) son 4,3x10⁻¹¹ y 1,9x10⁻¹¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Se observó que el F reacciona con el FC(O)OO(O)CF formando FC(O)O con una constante de velocidad de 1,5x10⁻¹⁵ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, mientras que el Cl no reacciona apreciablemente con el mismo. Las constantes de velocidad se interpretaron satisfactoriamente con modelos de reacciones unimoleculares (SACM) basados en información molecular obtenida al nivel B3LYP/6-311+G(3df) de la teoría del funcional de la densidad.

A 15

REACCIONES DE RECOMBINACIÓN DE RADICALES: VALIDEZ DE LA REGLA DE LA MEDIA GEOMÉTRICA

Norma B. Caballero y Adela E. Croce

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

E-mail: acroce@inifta.unlp.edu.ar

La regla de la media geométrica (Kerr y Trotman-Dickenson, 1961) para reacciones entre radicales 1) $A+A \rightarrow$ productos, 2) $B+B \rightarrow$ productos, 3) $A+B \rightarrow$ productos, asigna originalmente el valor 2 al cociente $\phi = k_{AB}/(k_{AA}k_{BB})^{1/2}$ de las constantes de velocidad de recombinación (formación de A_2 , B_2 y AB , respectivamente). Posteriormente se ha extendido la regla al cociente de las constantes globales incluyendo la desproporción.

En el presente trabajo, se presentan los resultados de la integración numérica de los mecanismos (1)-(3) para un número muy grande de reacciones entre radicales, incluyendo algunas medidas en este laboratorio, tomando en cuenta, por una parte solamente las reacciones de recombinación, y por otra, estas últimas y las de desproporción. Las curvas de concentración de $[A]$ vs. $[B]$ calculadas se obtuvieron además con la integración analítica para $\phi = 2$ y (o) $\phi \neq 2$, según el caso. Por otra parte, dado que las constantes de velocidad de las reacciones de desproporción, a diferencia de las de recombinación, presentan marcadas dependencias con la temperatura, en algunos casos se realizó la misma comparación a distintas temperaturas. De los resultados obtenidos surge que el valor $\phi = 2$, no sólo representa una singularidad en la integración de las ecuaciones, sino que no es sorprendente que rara vez se obtenga en la práctica.

A 16

EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA ACCIÓN DE ANTIOXIDANTES TERAPÉUTICOS: ÁCIDOS 4- Y 5-AMINOSALICILICO.

Carolina Castillo, Susana Criado, Romina Yppolito, Sonia Bertolotti and
Norman A. García

Dto de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto.

5800 Río Cuarto, Argentina
scriado@exa.unrc.edu.ar

La acción fotoprotectora de los ácidos 4- y 5-aminosalicilico (ASA), dos antioxidantes de difundido uso terapéutico, resulta ineficiente frente a una irradiación fotosensibilizada por la vitamina B2 (Rf). En soluciones aireadas ocurren una serie de procesos competitivos involucrando a los estados electrónicos excitados singlete y triplete ($^1Rf^*$) de Rf. Con concentraciones de Rf en el intervalo 0.01-0.02 mM y ASA en el orden de 0.1 mM, se origina $^1Rf^*$ el cual puede ser desactivado por el oxígeno disuelto $O_2(^1\Sigma_g^-)$ o por los ASA, produciendo oxígeno singlete molecular ($O_2(^1\Delta_g)$) y en alta proporción Rf^{\bullet} por transferencia de electrones desde ASA.

El $O_2(^1\Delta_g)$ es desactivado físicamente por los ASA. Por otra parte, la especie Rf^{\bullet} reacciona con el $O_2(^3\Sigma_g^-)$ para producir anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), el cual ulteriormente oxida a los ASA.

La fotodegradación de la Rf es impedida debido a una desactivación física del $O_2(^1\Delta_g)$ y a una regeneración del pigmento a través de un proceso de transferencia electrónica desde la Rf^{\bullet} al estado fundamental del oxígeno ($O_2(^3\Sigma_g^-)$).

A 17

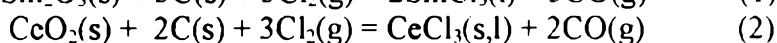
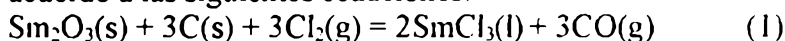
ESTUDIO DE LA EVAPORACIÓN DE LOS CLORUROS DE Sm y Ce EN ATMÓSFERA Cl₂-Ar.

Esquivel, M.R.¹, Bohé, A.E y Pasquevich, D.M.^{1,2}

¹ **Comisión Nacional de Energía Atómica -Centro Atómico Bariloche-Río Negro (8400)**

² **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.**
 esquivel@cab.enea.gov.ar, bohe@cab.enea.gov.ar, pasquev@cab.enea.gov.ar

La cloración individual de Sm₂O₃ y CeO₂ utilizando como agente clorante la mezcla Cl₂(g) + C(s) a temperaturas mayores a 800°C arroja como producto de reacción los tricloruros respectivos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Los cloruros formados pueden ser evaporados a velocidades que dependen, entre otros factores, de la temperatura y del flujo total de gas. El estudio de la cinética de la evaporación de SmCl₃ y CeCl₃ fue llevado a cabo por termogravimetría bajo atmósfera controlada (TG). Los cloruros fueron obtenidos por esta técnica y caracterizados por difracción de rayos X (DRX/XRD), espectroscopia dispersiva en energía (EDE/EDS) y microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM).

Los resultados hallados son relevantes para establecer si la separación de ambos óxidos en una mezcla es factible en una sola etapa, que involucre la cloración del óxido y la obtención y evaporación diferencial del cloruro respectivo sin necesidad de llevar a cabo una separación posterior por métodos como destilación fraccionada de los cloruros obtenidos.

A 18

DESACTIVACIÓN NO RADIATIVA DE AMINOÁCIDOS TIPO MICOSPORINA EXCITADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

Federico R. Conde¹, M. Sandra Churio¹ y Carlos M. Previtali²

¹ **Depto. de Química, FCEyN, UNMdP. Funes 3350. (7600) Mar del Plata, Argentina.**

² **Departamento de Química y Física, FCEyN, UNRC. (5800) Rio Cuarto, Argentina.**

E-mail: ferconde@mdp.edu.ar

Los aminoácidos tipo micospolina (AAM) son compuestos altamente solubles en agua que se caracterizan por absorber fuertemente en la región espectral que va de los 310 nm a los 360 nm con coeficientes de extinción del orden de 10⁴ M⁻¹ cm⁻¹. Desde el punto de vista estructural tienen en común un cromóforo aminociclohexenimina responsable de la absorción de luz UV-B.

Alrededor de una treintena de AAM han sido identificados en organismos marinos y terrestres de diversas latitudes. Estudios fotobiológicos han revelado que la biosíntesis y acumulación de AAM puede ser inducida por la exposición de dichos organismos a la radiación UV. A partir de estos resultados se ha postulado a los AAM como fotoprotectores *in vivo*.

Con la finalidad de aportar evidencias acerca de las bases físicoquímicas del comportamiento de estos compuestos como fotoprotectores es que se han realizado una serie de estudios fotoquímicos y fotofísicos *in vitro*.

Mediante experiencias de fotólisis continua en solución acuosa, ha sido posible determinar sobre un grupo representativo de AAM, que los mismos son altamente fotoestables. Explorando las posibles vías de relajación, se han realizado experimentos de fluorescencia y de optoacústica. Los bajos rendimientos cuánticos de fluorescencia obtenidos, son consistentes con los resultados de los experimentos de espectroscopia optoacústica inducida por láser, de los cuales se confirma que la principal vía de desactivación para estos compuestos es la no radiativa.

A 19

INTERACCIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON POLINUCLEÓTIDOS.

Ruiz, Gustavo; Wolcan, Ezequiel; Juliarena, Paula y Féliz, Mario R.

**Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)
Dpto. Química-Fac.C.Exactas-UNLP (CIC-CONICET) CC16 SUC4 La Plata (1900)**

gruiz@inifta.unlp.edu.ar

En soluciones de acetonitrilo el complejo $[(4,4\text{-bipy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{dppz}]^+$ presenta una notable luminiscencia. Sin embargo, cuando se preparan soluciones en mezclas de acetonitrilo-agua la emisión disminuye a medida que se aumenta la fracción molar de agua. Cuando se representa ϕ^0/ϕ en función de la concentración de agua no se observa un típico comportamiento de Stern-Volmer. El apartamiento observado es característico de sistemas donde participan más de un estado excitado. Esta particularidad, el "quenching" producido por el agua, permite estudiar la interacción de nuestro complejo con polinucleótidos debido a que, al parecer, el complejo se une a la macromolécula de tal forma que el ligando dppz se acomoda en un entorno hidrofóbico. De esa forma soluciones acuosas del complejo, en las cuales la emisión es prácticamente inexistente, muestran un incremento de la luminiscencia cuando aumenta la concentración del polinucleótido. Estos estudios han permitido determinar la constante de "binding" entre el complejo y el polinucleótido.

En esta presentación se discuten, en base a los resultados obtenidos, la naturaleza de los estados excitados emisores involucrados, el mecanismo de "quenching" y la posible intercalación del ligando dppz dentro de la doble hélice del polinucleótido.

A 20

¿FUNCIONA EL PUENTE -COO- COMO "AISLADOR"?

Juliarena, Paula; Wolcan, Ezequiel; Ruiz, Gustavo, Lezna, Reynaldo O y Féliz, Mario

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

Dpto. Química-Fac.C.Exactas-UNLP (CIC-CONICET) CC 16 SUC4-La Plata (1900)

mpjulia@inifta.unlp.edu.ar

Cuando algún derivado del ferroceno es utilizado como ligando en complejos de $\text{Re}(\text{I})$ el resultado es la generación de compuestos no luminiscentes debido al "quenching" intramolecular. Sin embargo, los complejos del tipo Ferroceno-COO- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{phen}$ (o bipy) son luminiscentes y, diferencia del complejo pariente $\text{ClRe}(\text{CO})_3\text{phen}$, la luminiscencia es multiexponencial. Este comportamiento es atribuible al puente carboxilato que separa ambos cromóforos.

En trabajos previos hemos probado que la multiemisión está relacionada con la presencia de más de un estado excitado de transferencia de carga y la situación parece similar en este caso. Por otro lado, la presencia del ferroceno produce cambios importantes en la fotofísica y en la fotoquímica. Aquí la presencia del $\text{Fe}(\text{II})$ impide la fotodecarboxilación que es observada en otros carboxilatos de $-\text{Re}(\text{CO})_3\text{phen}$.

Los espectros de emisión y los decaimientos de esta muestran claramente la presencia de dos estados excitados emisores. Mediante espectroscopia UV-visible resuelta en el tiempo se caracterizan los estados excitados generados durante el pulso del laser.

Los espectros de las especies electroquímicamente generadas son comparadas con los transientes producidos en reacciones del estado excitado con reductores apropiados.

A 21

REACCIONES PARALELAS Y CONSECUTIVAS: CRITERIO DE LOS PUNTOS ISOSBÉSTICOS

Adela E. Croce

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

E-mail: acroce@inifta.unlp.edu.ar

La aparición de puntos isosbéticos en espectros de mezclas de reacción realizados en función del tiempo puede relacionarse con el mecanismo de la reacción.

Un sistema de cuatro (o más) especies que absorben en una dada región del espectro, puede corresponder, por ejemplo, a los reactivos y productos de dos reacciones paralelas, 1) $A \rightarrow B + C$, 2) $A \rightarrow D$, o a los de un sistema de reacciones consecutivas como 1) $A \rightarrow B + C$, 2) $B \rightarrow D$. En estos casos, la condición de punto isosbético predice que debe cumplirse la relación 3) $x_2 dx_1/dt = x_1 dx_2/dt$, siendo x_1 la variable de desplazamiento de la reacción 1, y x_2 la correspondiente a la reacción 2. En ambos casos, la integración de las ecuaciones cinéticas provee expresiones para x_1 y x_2 , de modo que puede verificarse el cumplimiento de la relación 3). Para otros mecanismos, de no disponerse de la integración de las ecuaciones diferenciales correspondientes, siempre es posible encontrar relaciones que vinculan a las variables de desplazamiento de reacción, los coeficientes estequiométricos y los coeficientes de absorción molar de las especies intervinientes, ϵ_i .

En el caso del mecanismo de dos reacciones paralelas vale $x_1/x_2 = (\epsilon_A - \epsilon_D)/(\epsilon_B + \epsilon_C - \epsilon_A) = k_1/k_2$, y la aparición de puntos isosbéticos permite descartar el segundo mecanismo.

A 22 RETIRADO

A 23

SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA PARA LA ISOMERIZACIÓN DE XILENOS

Andrea L. Deshayes¹, Eduardo E. Miró¹ y Gabriel I. Horowitz²

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, S3000AOM, Santa Fe, Argentina

² Dirección de Ingeniería y Tecnología Argentina- Repsol YPF- Baradero S/N, 1925, Ensenada, Argentina, E-mail: deshayes@fiqu.unl.edu.ar

La preocupación por el medio ambiente y el ahorro de energía ha incentivado el estudio de nuevas tecnologías de separación, ya que las operaciones tradicionales demandan gran cantidad de energía. La producción de p-xileno y, en particular la purificación del mismo por cristalización, es un ejemplo de operación que involucra un gran consumo energético. Esto ha incentivado las investigaciones tendientes a desarrollar membranas microporosas para separar p-xileno de una mezcla de aromáticos. Las zeolitas son los materiales microporosos que más esperanzas e interés despiertan en la actualidad para ser empleadas como membranas no sólo por su estructura regular, sino también por su resistencia a los ácidos y su estabilidad térmica. En el presente trabajo, con el objeto de estudiar el complejo sistema de reacciones que ocurren en un reactor de isomerización de xilenos, y de incorporar una etapa de separación de p-xileno de los mismos, se desarrolló un modelo matemático del reactor. El modelo considera que el reactor catalítico de lecho fijo es adiabático y que opera en flujo pistón, sin problemas de transferencia de calor o materia en el sentido axial ni radial. Además de la isomerización de los xilenos y el etilbenceno, ocurre la hidrogenólisis de los mismos y su desproporción, llevando el total de reacciones consideradas a 11. Las constantes cinéticas de las mismas fueron obtenidas de bibliografía, al igual que los datos de permeación de compuestos aromáticos a través de membranas de silicalita. En primer lugar se modela el comportamiento del reactor convencional, y luego se adicionan los términos de permeación a través de la membrana para los compuestos de interés para poder comparar el funcionamiento del reactor en ambos casos.

A 24

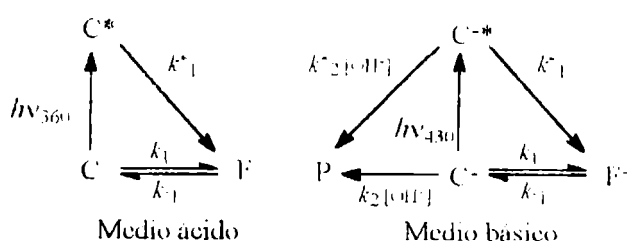
EFECTO DEL SOLVENTE SOBRE LA REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA DE LA CHALCONA DE NARINGINA

Evangelina A. González, Mónica A. Nazareno, Claudio D. Borsarelli

Instituto de Ciencias Químicas, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Av Belgrano (S) 1912 (4200) Santiago del Estero. E-mail: cborsa@unse.edu.ar

En este trabajo se presenta un estudio del efecto de la luz sobre la chalcona 4'-ramnoglucosil-2',4,6'-trihidroxichalcona (C) derivada de la flavanona natural naringina (F). El análisis cinético y espectroscópico fue realizado por espectroscopía UV-Vis en soluciones etanólicas y acuosas de la chalcona en medio ácido y básico.

En agua a pH < 3, la irradiación a 360 nm de C cataliza la reacción de isomerización hacia la forma flavanona en ~50% respecto a la reacción en oscuro. A pH > 11 el equilibrio de isomerización entre las formas fenólicas de C y F [1] compite con la formación de un nuevo producto P (posiblemente por adición de Michael de HO⁻ al C_β de la chalcona). Irradiación a 430 nm también cataliza la formación de producto en ~50% respecto a la reacción en oscuro, esquema 1.



En cambio en soluciones etanólicas el efecto de la luz es abatido notablemente para ambas reacciones. Los resultados se discuten en función de la reactividad del estado excitado de C en ambos medios.

[1] E. González, M.A. Nazareno, C.D. Borsarelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (2002). En prensa.

A 25

EFFECTO DE ADITIVOS SOBRE LA AGREGACIÓN E HIDRÓLISIS DE PERFLUOROOCANOATO DE FENILO EN AGUA

Mariana A. FERNÁNDEZ, Natalia CORTÉS, Rita HOYOS de ROSSI
INFIQC, Depto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria (5000) Córdoba, Argentina.
e-mail: marfer@dqo.fcq.unc.edu.ar

Los surfactantes de cadena perfluorada tienen un mayor grado de hidrofobicidad que sus análogos hidrocarbonados presentando una menor concentración micelar crítica (cmc) y mayor actividad de superficie. Los ésteres derivados de ácidos con cadenas perfluoroalquílicas largas (más de 6 carbonos) sufren agregación en agua a pH 6 a muy baja concentración. Perfluorooctanoato de fenilo se agrega en estas condiciones a concentración tan baja como 8×10^{-6} M. La agregación se manifiesta en una disminución de la constante de velocidad de hidrólisis a medida que aumenta la concentración y en un valor para dicha constante considerablemente menor que el esperado cuando se compara con los ésteres de cadena más corta.

La adición de ciertos aditivos a la solución tales como surfactantes a concentración mayor o igual que su cmc y ciclodextrinas catalizan notablemente la reacción de hidrólisis por desagregación del éster.

Los tensioactivos utilizados en este estudio fueron de distinto tipo: catiónicos, aniónicos y no iónicos. Todos los surfactantes desagregan al éster pero la extensión del efecto depende fundamentalmente de la carga, tamaño, y naturaleza de la cadena. sin ser demasiado importante el cambio del largo de la cadena. cuando el resto de las variables se mantiene constante. Se discutirá el posible mecanismo de desagregación.

A 26

DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL

G. Custo⁽¹⁾, **M. Ortiz⁽¹⁾**, **H. Bellavigna⁽¹⁾**, **D. Rodríguez⁽²⁾**, **M.I. Litter⁽¹⁾** y **C. Vázquez⁽¹⁾⁽²⁾**. Email: custo@cnea.gov.ar

⁽¹⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica. Unidad de Actividad Química. Av. de los Constituyentes 1499 (1650) San Martín.

⁽²⁾ Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos, Facultad de Ingeniería, UBA. Av. Paseo Colón 850 (1065). Buenos Aires.

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) es una probada técnica analítica para el análisis de metales contaminantes en líquidos. En la técnica TXRF, 10 μ l de muestra, a la cual se agrega un estándar interno, se evaporan sobre una superficie reflectora y se irradian con un haz de rayos X que incide en condiciones de reflexión total, originando los rayos X característicos de los elementos presentes: esta condición geométrica de irradiación disminuye el fondo espectral, lo cual se traduce en una notable disminución de los límites de detección.

En este trabajo se investiga la utilidad de la TXRF para determinar la cantidad de Hg remanente en muestras sometidas a fotocatalisis heterogénea. Se irradian con luz UV suspensiones de TiO₂ conteniendo Hg(II) y EDTA (como acelerador del proceso redox) por un tiempo predeterminado. Se tomaron muestras a distintos tiempos, que se filtraron antes del análisis.

La cuantificación se realizó empleando una curva de calibrado que sólo contiene Hg, pues la TXRF no presenta efectos de matriz pues la escasa cantidad de muestra depositada sobre el reflector forma un filme delgado: el ámbito dinámico lineal encontrado para Hg se extiende entre 5 a 5000 μ g/L. El riesgo de pérdida de Hg durante el secado de la muestra es mínimo ya que el EDTA agregado en la reacción fotocatalítica compleja el metal y evita su volatilización. El límite de detección encontrado para Hg, en las condiciones experimentales empleadas, fue de 5 μ g/L.

A 27

DETERMINACIÓN DE $O_2(^1\Delta_g)$ GENERADO POR NUEVAS 9,10 ANTRAQUINONAS. COMPARACIÓN ENTRE TÉCNICAS ESTACIONARIAS Y EN TIEMPO RESUELTO.

L.R.Comini¹, S.C.Nuñez¹, M. Sarmiento², J.L Cabrera¹ y G. Argüello².

Dpto. de Farmacia¹ y Dpto. de Fisico-Química². Facultad de Ciencias Químicas.

U. N. C. Ciudad Universitaria (5000). Córdoba. Argentina.

E-mail: gaac@fisquim.fcq.unc.edu.ar

Los derivados de 9,10-Antraquinonas (AQs) son una importante clase de compuestos biológicamente activos y comercialmente valuados, que han sido extensamente estudiados en conexión con sus características de absorción en la región del UV-Visible y sus potenciales propiedades fotosensibilizantes.

Presentamos aquí, el estudio de algunas nuevas antraquinonas aisladas de *Heterophyllaea pustulata* Hook. (Rubiáceas), una especie vegetal que crece espontáneamente en las regiones montañosas de NO Argentino Perú, Bolivia y La ingesta de hojas, flores y frutos, provoca en animales, lesiones cutáneas severas y pérdida de la visión, luego de la exposición directa a la luz solar. Por ello, es que se encaró el estudio de las propiedades fotosensibilizantes de las antraquinonas presentes en ésta planta.

Los rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete, relativos a la cetona aromática perinaftena, fueron obtenidos tanto por una técnica en tiempo resuelto (detección de luminiscencia infrarroja cercana) como por consumo de sustrato bajo condiciones de estado estacionario. Se discutirá la diferencia entre los valores arrojados por ambas técnicas, en casi todos los casos mayores al medir en condiciones estacionarias.

A 28

REACCIONES DE FOTOISOMERIZACION EN CRISTALES LIQUIDOS NEMATICOS Y NEMATICOS QUIRALES.

M. Bossi(1), J. B. Rodríguez(2), P. F. Aramendía(1)

(1) INQUIMAE. Dto. Química Inorgánica. (2) Dto Química Orgánica.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Ciudad Universitaria, Pab. II, (C1428EHA) Buenos Aires, ARGENTINA.

E-mail: mariano@qi.fcen.uba.ar

Se incluyeron sondas fotoquímicas en una fase nemática comercial (ZLI1132) y una fase nemática quiral (ZLI1132 con adición del inductor quiral S811). Las sondas estudiadas fueron azobenceno (AB), 4(N,N-dimetilamino)azobenceno (DAB), 4-nitroDAB (NDAB), 6-nitro benzoespíropirano (SP), fenatroespirooxazina (SO), y dos fulgidas (fenilfulgida (PF) y furilfulgida (FF)). Estas se seleccionaron en función de su estabilidad fotoquímica, estabilidad térmica del fotoisómero metaestable (tiempo de vida del proceso térmico inverso), cambio de geometría entre isómeros, y posibilidad de formación de especies quirales.

Los sistemas fueron estudiados por microscopía polarizada, espectroscopia de transmisión, espectroscopia polarizada y birrefringencia. Se prepararon muestras orientadas por tratamiento de la superficie (surface alignment), y se estudiaron los cambios fotoinducidos tanto en el dopante como en la fase mesogénica, a distintas temperaturas.

A 29

METALO PORFIRINAS CON USO POTENCIAL COMO AGENTES FOTOTERAPÉUTICOS

M. Elisa Milanesio, Juana J. Silber, Edgardo N. Durantini
Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto
Agencia Postal N° 3, 5800 Río Cuarto
E-mail: edurantini@exa.unrc.edu.ar

Las macromoléculas derivadas de porfirinas ocupan un lugar central en la química bioorgánica. La terapia fotodinámica (PDT) consiste en la administración de un agente fotosensibilizador, el cual es retenido por los tejidos neoplásicos. La posterior iluminación del área afectada conduce a la muerte de las células cancerígenas. Dos tipos de mecanismos pueden ocurrir después de la fotoactivación de la porfirina, uno involucra la generación de radicales libres (tipo I) y el otro la generación de oxígeno molecular singlete $O_2(^1\Delta_g)$ (tipo II). La combinación de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en la estructura del sensibilizador produce un eje de polaridad intramolecular que favorece la incorporación y acumulación selectiva en los sistemas celulares. Con este motivo fue sintetizada 5-(4-trimetilamoniofenil)-10,15,20-tris(2,4,6-trimetoxifenil) porfirina. La presencia de un grupo catiónico sobre el macrociclo produce un incremento en la polaridad por un factor de ~10. La formación de complejos con metales (Cu(II), Zn(II) y Pd(II)) fue utilizada para variar las propiedades espectroscópicas y fotodinámicas de la base libre de la porfirina. Los complejos con Pd y Zn producen una disminución en la emisión de fluorescencia, acompañado por un incremento en la producción de $O_2(^1\Delta_g)$. La actividad fotodinámica de los complejos y la base libre fueron comparadas en sistemas organizados de micelas inversas conteniendo sustratos biológicamente activos, tales como de L-triptófano y guanosina 5'-monofosfato. Los resultados indican que esta porfirina monocatiónica y sus complejos con Zn y Pd pueden ser arquitecturas moleculares con aplicaciones como agentes fototerapéuticos para la inactivación de células tumorales mediante PDT.

A 30

AGREGACIÓN DE SALES DE ONIO EN SOLUCIONES ACUOSAS

María L. Gómez, María Bohorquez, Hernán A. Montejano y
Carlos M. Previtali
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de Río Cuarto,
Campus Universitario, 5800 Río Cuarto,
mfgomez@exa.unrc.edu.ar

Diversas sales de onio (cloruro de difeniliodonio, DFI, es la más comúnmente empleada) han sido propuestas en varias oportunidades como co-iniciadores de fotopolimerizaciones tanto radicalarias como catiónicas. Como moléculas fotosensibilizadoras en estos sistemas se han empleado hidrocarburos aromáticos policíclicos o colorantes sintéticos. En nuestro grupo hemos recientemente estudiado el sistema safranina T- trietanolamina - difeniliodonio en medio acuoso. Los resultados sugieren que a elevadas concentraciones de DFI se forman agregados que estarían afectando las propiedades de los estados excitados del colorante. En la presente comunicación presentamos un estudio más detallado del efecto de DFI y de los cloruros de tetrafenilarsonio, tetrafenilfosfonio y trifenilsulfonio sobre los espectros de absorción y emisión de safranina T y de la sonda fluorescente anilino-naftaleno sulfonato de sodio. Al mismo tiempo se investiga la formación de agregados de estas sales mediante la técnica de dispersión de luz (nefelometría). Los cambios observados en rendimiento cuántico de triplete del colorante, mediante la técnica de laser flash fotólisis, y la velocidad de polimerización en presencia de DFI, se pueden correlacionar con la formación de agregados. Estos comienzan a formarse a concentraciones de la sal mayores que 0,001 M. La agregación de los cationes orgánicos se supone debida a efectos hidrofóbicos, y si bien no se conoce el número de agregación, por comparación nefelométrica con soluciones micelares, se puede concluir que el número de agregación debe ser relativamente elevado.

A 31

DEGRADACIÓN FOTOSENSITIZADA DE BIXINA

**Mariana A. Montenegro², Alessandro Ríos¹, Mónica A. Nazareno²,
Adriana Z. Mercadante¹, Claudio D. Borsarelli²**

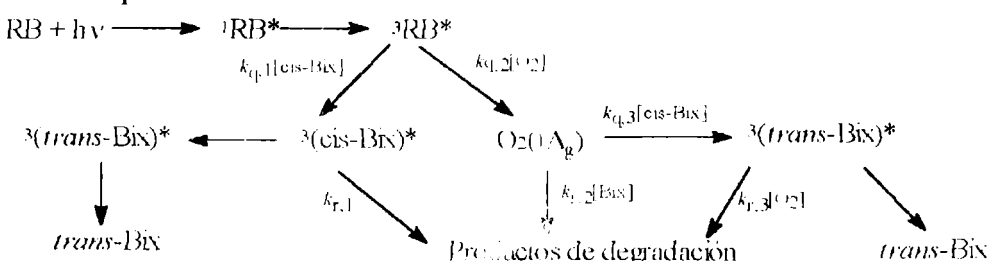
¹ Departamento de Ciencia de Alimentos. FEA. UNICAMP, Campinas, SP Brasil

² Instituto de Ciencias Químicas. F AyA. UNSE. Av. Belgrano (S) 1912.

4200 - Santiago del Estero, Argentina. E-mail: mariana@unse.edu.ar

Bixina es el carotenoide principal extraído de semillas de *Bixa orellana* L y es ampliamente usado en la coloración de alimentos. En estado natural este carotenoide tiene conformación *cis* en el C9'. Los carotenoides actúan como agentes antioxidantes frente a especies reactivas de oxígeno como oxígeno molecular singulete $O_2(^1\Delta_g)$ y especies radicalarias como el anión superóxido, $O_2^{\cdot-}$ y los radicales hidroxilo e hidropéroxido, HO^{\cdot} y HO_2^{\cdot} , respectivamente.

En este trabajo se estudió la estabilidad de bixina en soluciones homogéneas de acetonitrilo-metanol (1:1) y en soluciones de micelas inversas de sulfosuccinato de sodio (AOT) en presencia del colorante Rosa de Bengala (RB). En ambos casos se detectó principalmente la formación del isómero *trans* de bixina (en ausencia y presencia de O_2) junto a otros productos, según el siguiente esquema de reacción:



A 32

INTERACCIONES ENTRE COLORANTES FENOXACINICOS Y SALES DE ONIO.

Sonia Bertolotti, Hernán Montejano y Carlos Previtali

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad
Nacional de Río Cuarto.

Campus Universitario. 5800 Río Cuarto.

hmontejano@exa.unrc.edu.ar

La descomposición de sales de onio fotosensibilizadas por colorantes es un método de creciente interés para la iniciación de polimerizaciones, tanto vinílicas como catiónicas.

Se presenta en este trabajo un estudio de la interacción de los estados excitados singulete y triplete de los colorantes Resorufina (Rf) y Resazurina (Rz) con sales de onio en solución, como posibles sistemas iniciadores.

Tanto en metanol como en solución acuosa a pH alcalino ambos colorantes son fotostables. Cuando son iluminados en presencia de cloruro de difeniliodonio (DFI⁺Cl⁻) se observa desactivación de ambos estados excitados. Solamente para Rf se observó un importante fotoconsumo cuando las sales de onio están presentes.

Al irradiar con luz visible soluciones de los colorantes, DFI⁺Cl⁻ y el monómero acrilamida, se observa la formación de polímero. Este resultado sugiere que, los sistemas estudiados pueden ser utilizados como fotoiniciadores de polimerización.

Experiencias de láser flash fotólisis permitieron identificar las especies transitorias involucradas en la reacción y determinar sus respectivos rendimientos cuánticos.

A partir de la caracterización fotofísica de los colorantes y del análisis cinético de la fotoreacción con DFI⁺Cl⁻, se propone un mecanismo de reacción.

A 33

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITROBENCENO
USANDO UNA ZEOLITA TIPO FE-ZSM5 EN PRESENCIA
DE H₂O₂**

**Fernando García Einschlag^a, Jorge López, Luciano Carlos, Juan Triszcz, Juan Felice,
Elena Basaldella^b y Alberto Capparelli^a**

**^aINIFTA-^bCINDECA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,
UNLP, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata. E-mail:
alcappa@quimica.unlp.edu.ar**

En esta comunicación se presentan los resultados de la degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de nitrobenzono irradiadas en presencia de H₂O₂.

Se ha empleado una zeolita de topología MFI, denominada Fe-ZSM5. Esta Zeolita arrojó un porcentaje de 5 a 10% de Fe⁺³ por análisis EDAX. La espectroscopia Mössbauer y FTIR muestran una coordinación tetraédrica para el hierro. Este resultado es una fuerte indicación de que el Fe⁺³ se encuentra incorporado en la estructura de la zeolita. Este catalizador se ha preparado por el procedimiento de síntesis hidrotérmica a 170 °C y se activó por calcinación a 540 °C durante 2 horas antes de su utilización. La superficie específica de la zeolita es aproximadamente 450 m² g⁻¹.

Los experimentos fueron realizados en un fotoreactor equipado con una lámpara de mercurio (HPK 125) colocada en el interior de una camisa de vidrio Pyrex. Los resultados muestran que luego de más de 3 horas de irradiación no se detecta la aparición de Fe⁺³ en solución. La comparación de resultados obtenidos en ausencia y en presencia del foto catalizador muestra un significativo incremento en la velocidad de degradación del nitrobenzono indicando la potencialidad de esta zeolita como catalizador estable y eficiente para su utilización en reacciones de tipo Fenton heterogéneo.

A 34

**FOTOSÍNTESIS DE ENDOPERÓXIDOS Y SU
DEGRADACIÓN TERMO Y SONOASISTIDA.
¿EFECTO SONODINÁMICO ?**

**Walter Duco, Viviana Grosso y A. T. Soltermann
Dto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto.
5800 Río Cuarto. Argentina
asolterman@exa.unrc.edu.ar**

La fotosíntesis de endoperóxidos a partir de hidrocarburos aromáticos es conocida desde hace mucho tiempo. Así la síntesis de 9,10 peroxy,9,10 difenilantraceno (I) puede ser hallada en trabajos de A.Khan (1986) y Wasserman (1972). La descomposición térmica de I regenera el hidrocarburo de partida y provee un método para la producción de oxígeno singulete molecular.

La proporción de oxígeno singulete y triplete producidos depende en gran medida de la sustitución anular como puede verse en Balci (1992). Asimismo se ha demostrado que muchas reacciones térmicas pueden ser llevadas a cabo a través de la interacción de moléculas con ultrasonido (Mason et. al 1988).

En este trabajo se estudian tanto la síntesis como la descomposición térmica de los endoperóxidos sintetizados en 1,4 dioxano con el objeto de determinar los rendimientos cuánticos de producto, su velocidad de descomposición térmica y la proporción de oxígeno singulete / triplete generado. Se incluye además un estudio preliminar de la descomposición sonoasistida. Uno de los limitantes del tratamiento fotodinámico del cáncer reside en la imposibilidad de irradiar adecuadamente tejidos con radiación electromagnética, pero esta imposibilidad no es tal para ondas mecánicas. Así la sonodescomposición de endoperóxidos induce a pensar en la posibilidad de tratamientos sonodinámicos. ¿Es esto posible?

A 35

CONSTANTES DE VELOCIDAD ABSOLUTAS PARA LAS REACCIONES DE $O(^3P)$ CON HALOBUTENOS A 298 K.

M.A. Teruel, R.A. Taccone y S.I. Lane

I.N.F.I.Q.C., Facultad de Ciencias Químicas, U.N.C. - C.P. 5000, Córdoba, Argentina,
s-lane@mail.fcq.unc.edu.ar

Mientras que la cinética de reacciones de átomos de oxígeno en estado electrónico fundamental, $O(^3P)$, con alquenos hidrogenados ha sido extensivamente estudiada, sólo una cantidad limitada de constantes de velocidad relativas para las reacciones de átomos de oxígeno con alquenos halosustituídos han sido reportadas. Continuando con un estudio sistemático de la reactividad del átomo de oxígeno, se han estudiado las reacciones de $O(^3P)$ con $CF_3CCl=CF_2$ y $CF_3CCl=CClCF_2$ en un tubo de descarga en flujo rápido a 298 K bajo condiciones de pseudo-primer orden, determinándose las constantes de velocidad absolutas.

La concentración de $O(^3P)$ fue seguida midiendo la quimiluminiscencia visible a partir de la reacción de $O(^3P)$ con NO para producir NO_2^* electrónicamente excitado. La quimiluminiscencia fue detectada con un tubo fotomultiplicador, amplificada y recogida en un osciloscopio digital.

Los valores obtenidos son: $k_1=(4,18 \pm 0,85) \times 10^{-14}$ y $k_2=(1,66 \pm 0,17) \times 10^{-13}$ [cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$] respectivamente. Las constantes de velocidad para estos compuestos no han sido reportadas con anterioridad.

Se analizarán los efectos de los halógenos sustituyentes sobre la reactividad de los alquenos. Se compararán las constantes obtenidas con las de los propenos halogenados estudiadas previamente y se analizará la relación entre la constante de velocidad de estas reacciones y los Potenciales de Ionización de los correspondientes alquenos.

A 36

ESTUDIO CINETICO DE LOS FOTOPROCESOS SENSIBILIZADOS DE RIBOFLAVINA EN PRESENCIA DE FLAVONOIDES

Montaña P^a, Miskoski S^b, Criado S^b, Gianello J^a, Pappano N^a, Debattista N^a y García N^b

^aÁreas de Química Física y ^cQca. Orgánica, Univ. Nac. de San Luis, 5700 San Luis.

^bDepartamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800 Río Cuarto.

Correo electrónico: mpaulina@unsl.edu.ar

La vitamina B2 (riboflavina) es un pigmento de origen natural capaz de absorber luz visible y generar fotoquímicamente especies altamente oxidantes. Los flavonoides, compuestos que se encuentran en numerosas especies vegetales, presentan propiedades antioxidantes interesantes tales como eliminación de radicales oxígeno, oxígeno molecular singulete [$O_2(^1\Delta_g)$], anión radical superóxido [$O_2^{\cdot-}$], entre otros. Como riboflavina y los flavonoides pueden ocupar sitios comunes en plantas superiores, la información cinética sobre las interacciones fotopromovidas con luz visible entre estos compuestos puede ayudar por un lado a comprender el comportamiento de especies oxidantes generadas por riboflavina, y además conocer las potenciales fotorreacciones con otros derivados flavonoides presentes en la naturaleza, así como la tendencia para que tales procesos ocurran bajo determinadas condiciones medioambientales.

En el presente trabajo se discute un estudio cinético de los procesos involucrados en la fotoirradiación sensibilizada de riboflavina y tres flavonoides naturales en solución metanólica, a saber: 5,7-(OH) $_2$ -3',4'-(OCH $_3$) $_2$ -flavanona, 5,7-(OH) $_2$ -4',6,8-(OCH $_3$) $_3$ -flavona y 2',4'-(OH) $_2$ -chalcona. En estos sistemas tienen lugar interacciones competitivas como la desactivación de los estados excitados singulete y triplete del pigmento, generación e interacción de riboflavina y los flavonoides con oxígeno molecular singulete y anión radical superóxido. Como resultado, chalcona y flavanona se comportan como fotoprotectores sacrificables de riboflavina mientras que flavona permite la generación de $O_2(^1\Delta_g)$ especie que oxida al propio flavonoides.

A 37

FOTOQUÍMICA DE CONTAMINANTES HIDROXIAROMÁTICOS EN PRESENCIA DE PIGMENTOS NATURALES

Ernesto Haggi^a, Sonia Bertolotti^b y Norman A. García^b

(a) Unid. Acad. R. Gallegos. Univ. Nac. de la Patagonia Austral. 9400 R. Gallegos.

(b) Dto. de Química. Univ. Nac. de Río Cuarto. 5800 Río Cuarto

Los derivados hidroxiaromáticos (DOHA), presentes en numerosas formulaciones comerciales de pesticidas [1], son además constituyentes frecuentes de efluentes industriales, representando por ende una de las fuentes de contaminación más abundantes en aguas naturales [2]. Por otro lado, se sabe que Riboflavina (Rf) es el más abundante pigmento natural presente en estos medios, en dosis suficientes como para producir fotosensibilización [3]. En ese marco hemos estudiado mecanismo y cinética de la interacción fotosensibilizada por Rf de tres DOHA, fenol, *p*-fenil fenol y *p*-nitro fenol. En un medio aeróbico, la fotoirradiación con luz visible desencadena un complejo mecanismo reactivo, que incluye interacciones de DOHA con estados excitados singlete y triplete de Rf, generación de oxígeno molecular singlete e ion radical superóxido. Los tres últimos procesos determinan la fotodegradación de DOHA y una disminución en el consumo del propio pigmento. Las constantes cinéticas de dichos procesos, así como los rendimientos cuánticos de generación de radicales, se correlacionan con los potenciales de oxidación de los DOHA, y de manera más general con la presencia de sustituyentes electrodonantes o electroaceptores del núcleo aromático. Esto permitiría diseñar pesticidas que tuviesen la posibilidad de tener una persistencia regulable en la naturaleza, tema de relevante interés en relación con estos contaminantes.

[1] The Pesticide Manual', Ed. C. Tomlin, British Crop Protection Council, and The Royal Society of Chemistry, London, UK, 1994.

[2] N. A. García. J. Photochem. Photobiol. B. Biol. 22, 185 (1994).

[3] A. Momzikoff, R. Santus, D.R. Keams. Mar. Chem. 12, 12 (1983).

A 38

FOTOOXIDACIÓN DE DISTINTAS ESPECIES IONIZADAS DE DIHIDROXIPIRIDINAS

Adriana Pajares¹, José Gianotti¹, Guillermo Stettler¹, Juan Pablo Escalada¹, Sonia Bertolotti², Sandra Miskoski², Francisco Amat-Guerri³, Norman A. García²

¹**U.A.R.G - U.N.P.A.- 9400- Río.Gallegos, Santa Cruz.**

²**Dto. de Qca y Fca. U.N.Río Cuarto- 5800 -Río Cuarto**

³**Instituto de Qca Orgánica CSIC. J. De la Cierva 3, (28006) Madrid, España**

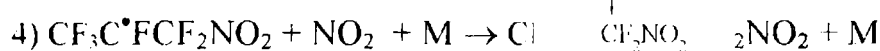
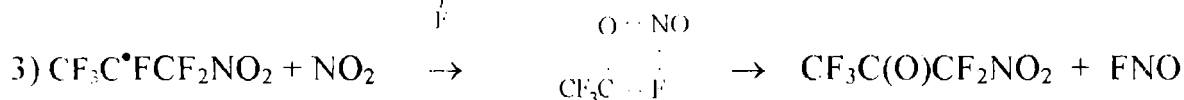
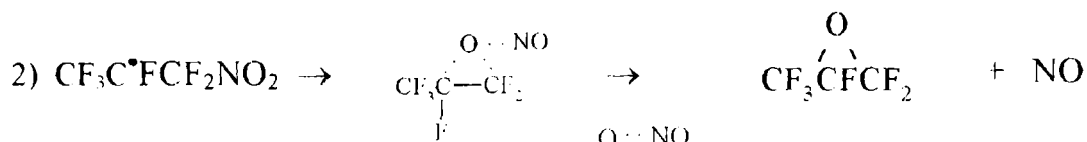
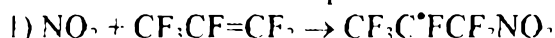
E-mail: grufam@uarg.unpa.edu.ar

Se estudió la cinética de la fotooxidación sensibilizada por Rosa de Bengala de 2,3-dihidroxipiridina (2,3-DHP) y 2,4-dihidroxipiridina (2,4-DHP) en agua a pH 5, 11 y 14 y en la mezcla MeCN-agua 4:1 v/v alcalinizado con KOH 0.01 M, con énfasis en el efecto inhibitor de oxígeno singlete molecular [$O_2(^1\Delta_g)$] por las diferentes especies de las DHPs a los distintos valores de pH y el balance entre las interacciones física y reactiva con la especie oxidante. La evidencia experimental sugiere un proceso fotooxidativo, mediado por $O_2(^1\Delta_g)$, que ocurre a través de un complejo de encuentro excitado. En un sentido general, el aumento de pH favorece la interacción total de las DHPs, aunque los valores del balance interacción reactiva (oxidación)/interacción total no soportan una generalización y son analizados como casos particulares. Este es un resultado interesante, ya que muestra que las DHPs, compuestos utilizados profusamente en múltiples campos como lo son el diseño de pesticidas, farmacología y terapias clínicas, pueden ser fotooxidadas o protegidas selectivamente por un simple ajuste de las condiciones de pH. En el caso de los pesticidas y residuos contaminantes, este efecto permitiría "sintonizar" el tiempo de fotodegradación programada.

A 39

REACCIÓN DE NO₂ CON PERFLUOROPROPENO, C₃F₆**J. CZARNOWSKI****INSTITUTO DE INVESTIGACIONES FÍSICOQUÍMICAS TEÓRICAS Y APLICADAS SUCURSAL 4, CASILLA DE CORREO 16, 1900 La Plata****bdq782@infovia.com.ar**

Se investigó la reacción de NO₂ con C₃F₆ en fase gaseosa entre 413.1 y 432.3 K, variando la presión inicial de perfluoropropeno entre 10.2 y 108.6 Torr y la de NO₂ entre 43.6 y 204.0 Torr. Se hicieron ensayos en presencia de 338.8-433.6 Torr de CF₄. Se forman productos: epóxido de hexafluoropropeno, CF₃CF(NO₂)CF₂NO₂, CF₃C(O)CF₂NO₂, NO y FNO. La reacción es homogénea. El consumo de C₃F₆ es independiente de la presión total. La formación de epóxido de hexafluoropropeno aumenta con la temperatura y la formación de CF₃CF(NO₂)CF₂NO₂ con la presión total. El mecanismo postulado es:



$$k_1 = (4.2 \pm 1.2) \times 10^6 \exp(-15.56 \pm 0.8) \text{ kcal mol}^{-1} / \text{RT} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A 40

USO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS PARA LA OPTIMIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DE NTA SOBRE TiO₂**Carina A. Emilio, Marta I. Litter, Jorge F. Magallanes y Esteban M. Rosasco****Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Prov. de Buenos Aires****E-MAIL: litter@cnea.gov.ar**

La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos más estudiados entre las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs). En sistemas complejos como las TAOs, en los que intervienen muchas variables experimentales (concentraciones, temperatura, longitud de onda de irradiación, múltiples caminos de degradación, etc.) y en los cuales la dilucidación de mecanismos y comportamiento cinético debe hacerse en base a numerosos experimentos, las técnicas quimiométricas permiten diseñar apropiadamente los experimentos, reducir su número y facilitar la interpretación de resultados.

En este trabajo se describen los resultados preliminares del uso de la técnica análisis de multivariantes, MANOVA, para la reacción fotocatalítica de ácido nitrilotriacético (NTA) sobre TiO₂. Se realizó el diseño experimental *Full Factorial Design* en dos niveles por replicado, y la respuesta analizada fue el porcentaje de degradación a distintos tiempos de iluminación (5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos). Se fijaron previamente variables tales como concentración de NTA (0,8 y 5 mM), concentración de catalizador (0,5 y 3,0 g dm⁻³), pH (2,5 y 6,0, constante durante el transcurso de la reacción), mientras que se mantuvieron fijas el resto de las variables (flujo de oxígeno, temperatura, etc.). Mediante el análisis con MANOVA se estima el efecto de las variables individuales y asociadas. Se analiza la posibilidad de utilizar Redes Neuronales para obtener un modelo del sistema.

A 41 RETIRADO

A 42

**DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELO MEDIANTE
ABLACIÓN LÁSER Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Ana María Beccaglia, Carlos A. Rinaldi y Juan C. Ferrero

I.N.Fi.Q.C., Facultad de Ciencias Químicas,

Universidad Nacional de Córdoba, C.P. 5000, Córdoba, Argentina

abeccaglia@mail.fcq.unc.edu.ar

El análisis elemental en suelos puede ser dividido en dos tipos: análisis de residuos contaminantes tóxicos (metales pesados) y el análisis de contenido de elementos que son nutrientes para la planta. Estos últimos tienen una gran incidencia en el desarrollo agropecuario, cuya producción del suelo dependerá en parte de su composición mineral. Además de esto, los metales pesados constituyen un grave problema de contaminación en el medio ambiente y de allí surge la gran necesidad de su control para realizar una buena gestión de su uso, ya sea con el fin de prevención o de remediación.

La técnica de ablación láser ofrece grandes ventajas respecto a las técnicas convencionales como la absorción atómica, especialmente porque no necesita preparación de la muestra, es simple, rápida, permite el análisis en situ, etc. Sin embargo, varios parámetros experimentales deben ser optimizados como son los referentes al sistema experimental y a la matriz de estudio. Para esto se ha montado un sistema experimental de ablación láser con detección mediante un cuadrupolo de masas para la cuantificación de metales en suelos. Se determinaron las condiciones necesarias, como fluencia, la cual debe ser mayor a $3,5 \text{ J/cm}^2$ ya que en esta condición se alcanza el régimen de ablación con finalidad analítica para las matrices estudiadas. Se optimizó además el tiempo de retraso entre el disparo del láser y el comienzo de la integración del cuadrupolo, matriz de trabajo, etc... El muestreo directo se realizó sobre pastillas preparadas en una matriz de aluminio luego de evaluar sus condiciones (compactación y composición). La cuantificación se realizó con la ayuda de un estándar interno que permitió el análisis de elementos nutrientes y contaminantes tóxicos en muestras de suelo.

A 43

REACTIVIDAD DE OXIGENO SINGLETE CON DERIVADOS DE TRIPTOFANO EN MEMBRANAS LIPOSOMALES.

A. Posadaz, M. A. Biasutti, N. M. Correa y N. A. García
Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto.
Agencia N°3 5800 Río Cuarto. Argentina.

TE/FAX: 00 54 358 4676233- Email: aposadaz@exa.unrc.edu.ar

Fue investigada la fotooxidación, mediada por Oxígeno singlete (1O_2), de derivados de Triptofano (TRP-Der) en liposomas de DOPC. Dos tipos de sensibilizadores: Rosa de Bengala. (RB) hidrosoluble e Hipericina (Hyp) liposoluble, fueron utilizados para generar 1O_2 . Con el objetivo de estudiar la dependencia en la velocidad de desactivación de 1O_2 con el sitio de generación de este, se escogieron diferentes sistemas en los cuales se varió la ubicación del sensibilizador y de los sustratos. En tales sistemas heterogéneos, sensibilizadores y/o sustratos pueden estar localizados en el ambiente del H_2O , en el interior de la membrana o en la interfase H_2O -membrana.

Se encontró que RB particiona en presencia de liposomas con una K_{ns} de $24.4 M^{-1}$. Se asumió que en las condiciones experimentales de trabajo toda la Hyp adicionada se ubica en el interior de la bicapa lipídica. Los TrpDer escogidos fueron: Triptofano metilester (TrpME), que no presenta asociación con los liposomas y permanece en la fase acuosa en todas las condiciones de trabajo; y Triptofano OctilEster (TrpOE) que se incorpora notablemente dentro de los liposomas.

Los resultados obtenidos indican que la localización del sensibilizador y de los TrpDer en la membrana liposomal o en un medioambiente acuoso tienen un gran efecto sobre las constantes de velocidad de inhibición de 1O_2 . Así la velocidad de oxidación de los TrpDer depende del sitio de generación de 1O_2 , lo que a su vez está condicionado por el sitio de localización del sensibilizador.

Los valores para las constantes de inhibición de 1O_2 obtenidos difieren para los dos sistemas sensibilizantes siendo mayores para el sistema sensibilizado por Hyp, lo que parece estar acorde con el medio ambiente lipofílico donde ocurre el proceso.

A 44

ESTUDIO DE LA PARTICIPACIÓN DE OXÍGENO SINGLETE ($O_2(^1\Delta_g)$) EN LA DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA DE PTERINA

**Andrés H. Thomas, Carolina Lorente, Franco M. Cabrerizo, Laura Dántola,
Gabriela Petroselli, Alberto L. Capparelli.**

Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP
Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina.

e-mail: fcabrerizo@inifta.unlp.edu.ar

La fotoquímica y la fotofísica de las pterinas, familia de compuestos orgánicos heterocíclicos de importancia biológica, han despertado interés en los últimos años debido al descubrimiento de la participación de diversos miembros de este grupo en procesos fotobiológicos. Previamente hemos reportado la generación de 1O_2 por pterinas al ser irradiadas en solución acuosa con luz UV-A y hemos presentado evidencias indirectas de la participación del 1O_2 en varias reacciones de fotodegradación de estos compuestos.

En esta contribución presentamos los resultados del estudio de la oxidación fotosensibilizada de pterina en presencia de rosa de bengala. Se muestra evidencia directa de la reacción entre 1O_2 y pterina, habiéndose determinado la constante de velocidad de la reacción en medio alcalino ($k_r = 2,6 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$). Además se reportan los rendimientos cuánticos globales de consumo de reactivo en la fotooxidación de pterina en solución acuosa inducida por luz UV-A, tanto en medio ácido como en medio alcalino ($\Phi = 8,2 \times 10^{-4}$, $\Phi = 1,2 \times 10^{-3}$, respectivamente). Por último, se investigó la formación de H_2O_2 en soluciones irradiadas de pterina, habiéndose observado un aumento en su concentración en función del tiempo de irradiación.

A 45

FOTOOXIDACIÓN DE ANTIBIÓTICOS SULFANÍLICOS SENSIBILIZADA POR VITAMINA B2 Y COLORANTES ARTIFICIALES. CONSECUENCIAS MICROBIOLÓGICAS.

Marta Díaz¹, Marta Luiz¹, Sonia Bertolotti², Sandra Miscoski² y Norman A. García².

¹ Dpto. de Qca . Fac. Cs.Nat. U.N.P.S.J.B. Cdno Rvia. (9000). madiaz@unpata.edu.ar

² Dpto. Qca y Fca, Fac.Cs. Exactas, Fco.Qcas. y Nat. U. N.R.C. (5800) Rio Cuarto

Se estudió la cinética y mecanismos de procesos oxidativos fotosensibilizados aeróbicos, sobre los antibióticos sulfanílicos (ASFN) Dapsona (DAP), Sulfisoxazol (SFX), 5-Sulfamino uracilo (5-SFU) y Sulfadiazina (SFD). Todos ellos poseen en común la estructura del ácido sulfanílico, unido a grupos anilina, isoxazol, uracilo y amino metil pirimidina, respectivamente. Los sensibilizadores utilizados fueron: Vitamina B2 o Riboflavina, y los colorantes artificiales Rosa de Bengala y Perinaftena. Empleando técnicas de fotólisis estacionaria y resueltas en el tiempo, se establecieron las constantes cinéticas y las eficiencias cuánticas para un complicado esquema de procesos reactivos, que incluye interacciones de $O_2(^1\Delta_g)$ e ion radical superóxido. Se correlaciona el daño fotooxidativo con la evolución de la actividad antimicrobiana de los antibióticos.

La presencia de la estructura sulfanílica tiene especial importancia en la interacción de ASFN con $O_2(^1\Delta_g)$. Este grupo provee a los antibióticos una reactividad "basal", que se ve afectada por el relativo poder dador-aceptor de electrones por la unión a restos aromáticos y N-heteroaromáticos antes mencionados. Esta propiedad afecta en especial el cociente de eficiencia oxidación/interacción física con $O_2(^1\Delta_g)$ y por ello la autoprotección fotooxidativa de los antibióticos. En ese sentido el compuesto más protegido es SFX y el más fotooxidable 5-SFU.

Se discuten los mecanismos de reacción-interacción y las condiciones experimentales de prevalencia de cada mecanismo.

A 46

GENERACIÓN DE OXÍGENO SINGLETE POR COMPLEJOS DE RUTENIO(II) EN MEDIO MICELAR

**María Isela Gutiérrez¹, Claudia G. Martínez², David García-Fresnadillo³,
Guillermo Orellana³, André M. Braun², Esther Oliveros²**

¹ Dpto de Química, Universidad Nacional de la Patagonia, C. Rivadavia, Argentina

² Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Alemania

³ Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid, España

E-mail: isela@unpata.edu.ar

Se estudió la generación de oxígeno singlete molecular ($O_2(^1\Delta_g)$) en medio homogéneo y micelar empleando dos complejos aniónicos de rutenio (II) de fórmula general $[RuL_2L']^-$ (L: 1,10-fenantrolina-4,7-di(fenilsulfonato) y L': 5-acetamida-1,10-fenantrolina o 5-tetradecanamida-1,10-fenantrolina) y el complejo catiónico $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy: 2,2'-bipiridina). Los resultados de la generación fotosensibilizada de 1O_2 en micelas indican que la naturaleza del ligando y el tamaño y carga del complejo afectan la localización efectiva y la producción de 1O_2 en estos medios. Los tiempos de vida del estado excitado de los complejos y los valores de la constante de desactivación por oxígeno molecular (k_q) dependen de la naturaleza del ligando y del medio.

Los complejos investigados son sensibilizadores estables de 1O_2 , con rendimientos cuánticos entre 0,30 y 0,75. La eficiencia de generación de 1O_2 ($\phi_{^1O_2}$) es un parámetro importante en la investigación de la interacción de los complejos con micelas, obteniéndose los mayores valores de $\phi_{^1O_2}$ ($\geq 0,90$) en micelas basadas en surfactantes con una carga opuesta a la del complejo. En los sistemas estudiados la ubicación más probable de los sensibilizadores es en la región micelar

A 47

**VIDEOQUIMILUMINISCENCIA EN HACES CRUZADOS:
DINAMICA DE LA REACCION $\text{Ba}(^1\text{S}_0) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO}(A^1\Pi) + \text{N}_2$**

Maximiliano Rossa, Rafael P. Fernández, Carlos A. Rinaldi y Juan C. Ferrero
I.N.Fi.Q.C., Dpto. de Fisicoquímica, Fac. de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba, C.P. 5000, Córdoba, Argentina
mrossa@mail.fcq.unc.edu.ar

La quimiluminiscencia es una de las técnicas más ampliamente usadas para investigar la dinámica de reacciones químicas que generan especies electrónicamente excitadas. Así, a partir de datos espectrales puede obtenerse información sobre el reparto electrónico y liberación de energía en los productos. Otra fuente importante de información dinámica proviene del análisis de su distribución angular en estudios de *haces cruzados*. Típicamente, la dispersión reactiva es determinada usando un espectrómetro de masas que rota alrededor del centro de colisión. Recientemente se ha desarrollado una técnica más simple, denominada "videoquimiluminiscencia",¹ que registra la distribución espacial de la quimiluminiscencia con una cámara CCD y permite, en configuración *haz-haz*, obtener una distribución angular completa de productos a partir de una imagen solamente.

En este trabajo se presenta un nuevo diseño del aparato de haces moleculares previamente instalado en este instituto, que extiende sus potencialidades permitiendo realizar estudios de dispersión reactiva en haces cruzados mediante videoquimiluminiscencia, y se informa la distribución angular del producto electrónicamente excitado, BaO^* , desde la reacción $\text{Ba}(^1\text{S}_0) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO}^* + \text{N}_2$.

¹ C. A. Rinaldi, M. de Castro, S. Skowronek and J. L. González Ureña. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 723.

A 48

**MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE Cr(VI)
FOTOCATALIZADA POR TiO_2 EN PRESENCIA
DE ÁCIDO OXÁLICO**

Juan J. Testa^{1,2,3}, María A. Grela⁴ y Marta I. Litter¹

¹Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín,
Prov. de Buenos Aires. E-mail: litter@cnea.gov.ar

² Fac. de Ingeniería, UBA y ³Fac. de Cs Exactas, Universidad de Morón

⁴Departamento de Química, Universidad Nacional de Mar del Plata

El TiO_2 ha demostrado ser efectivo como fotocatalizador para la fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III) en sistemas con y sin sacrificantes orgánicos. Utilizando la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), hemos comunicado recientemente que, en presencia de EDTA, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) involucra la participación de especies de Cr(V) libre y complejo. En este estudio, demostramos que la irradiación continua (UV cercano) de suspensiones de dióxido de titanio a pH = 1,5 en presencia de ácido oxálico y Cr(VI) genera especies paramagnéticas atribuibles a complejos de Cr(V)-oxálico. La asignación de las estructuras correspondientes a estas señales se basa en la determinación experimental de g y su comparación con valores previos reportados en la literatura. Las evidencias experimentales representan un nuevo aval a favor de que la fotorreducción del Cr(VI) se produce mediante sucesivas transferencias de un electrón. Las cinéticas de formación y destrucción de especies de Cr(V)-oxálico, se analizan en base a un mecanismo simplificado que permite explicar el comportamiento observado en función de la concentración de Cr(VI) y ácido oxálico. Los resultados anteriores se complementan con el análisis de la conversión fotocatalítica de Cr(VI) por espectrofotometría de absorción UV-VIS, en las mismas condiciones de trabajo empleadas en los estudios de RPE, en presencia y ausencia de aire. Pese a la dispersión inherente al medio heterogéneo, se obtuvieron indicios claros acerca de la formación de Cr(V) durante el proceso.

A 49

MECANISMO DE SUSTITUCIÓN Y CICLIZACIÓN EN REACCIONES DE N-ALQUILTRINITROANILINA EN MEDIO BÁSICO.

María Laura SALUM, Elba I. BUJAN

**INFIQC, Depto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria (5000) Córdoba, Argentina.
e-mail: laurasa@dgo.fcq.unc.edu.ar**

Se estudió la reacción de N-n-butil-2,4,6-trinitroanilina con NaOH en 10 y 60 % dioxano-agua a 25°C. En ambos casos, se observaron dos procesos cinéticos bien separados en el tiempo. Cuando la reacción se lleva a cabo en 10% dioxano, el proceso lento conduce a la formación cuantitativa de 2,4,6-trinitrofenol, mientras que en 60% se observa la formación de un producto de ciclización identificado como 7-nitro-2-n-propil-5-nitrobencimidazol-3-óxido que compite con la formación del fenol. La proporción de fenol y N-óxido depende de la concentración de la base, así a altas concentraciones la fracción molar de fenol es mayor que la de N-óxido y a bajas concentración la relación se invierte.

El mecanismo propuesto para la formación del fenol involucra complejos σ formados por adición de HO^- a posiciones no sustituidas del anillo aromático que cataliza la sustitución del grupo amino. Por otra parte, el mecanismo sugerido para la formación del N-óxido requiere la deprotonación del sustrato.

Se estudió el efecto de la ausencia de oxígeno en la reacción y los resultados se discutirán sobre la base del mecanismo de reacción propuesto.

A 50

DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DE HALOTIOFENOS. MECANISMOS DE REACCION.

**Jorge D. Nieto¹, Adriana C. Olleta¹, Silvia I. Lane¹ y Elena V. Oexler¹.
Olga S. Herrera² y Marta S. Díaz²**

¹ INFIQC, Fac. de Ciencias Químicas, UNC, CP. 5000, Córdoba, Argentina.

² Dpto. de Química, Fac. de Ciencias Naturales, UNPSJB, CC 786, 9000
C. Rivadavia, Argentina.

Email: oexler@fisquim.fcq.unc.edu.ar

Se estudia la descomposición fotoquímica de 2-iodotiofeno en n- heptano, cloruro de metileno y metanol a 254 nm, determinándose los productos mediante GC-MS, espectroscopía IR y UV-V. En los solventes mencionados, se forma principalmente tiofeno además de yodo, los que pudieron ser analizados por espectrofotometría de absorción variando la intensidad de la radiación, tiempo de fotólisis y la concentración de 2-iodotiofeno; verificándose satisfactoriamente el balance de masa hasta conversiones que no superan el 40%. Se realizaron experimentos en presencia de plata y se determinaron los rendimientos cuánticos con y sin el agregado de oxígeno.

Con la finalidad de convalidar los resultados experimentales y discernir entre los posibles mecanismos de reacción, con la participación del radical tienilo y/o un intermediario iónico, se realizaron cálculos *ab initio* al nivel de teoría UB3LYP con el conjunto base interno LANL2DZ ExtraBasis y el método SCRF=PCM, comparándose la termodinámica en fase gaseosa de los radicales y carbocationes respectivos y en solución el efecto del solvente, tratándose ioduros olefinicos cíclicos y los heteroaromáticos 2-iodotiofeno y 2-bromotiofeno. Los valores obtenidos, experimentales y calculados, convalidan la interpretación de los resultados experimentales preferentemente por un mecanismo de reacción con la participación del radical tienilo.

A 51

FOTODISOCIACIÓN DE DIAZENOS ASIMÉTRICOS: EFECTO CAJA DE SOLVENTE

**P. Hoijemberg^a, D. Wetzler^a, M.L. Japas^b, P. Aramendía^a,
C. Sanramé^c, M. García Garibay^c**

^aCiudad Universitaria 3^{er} Piso Pab. II (C1428EHA) Bs. As. ^bUAQ, CNEA.

^c Department of Chemistry and Biochemistry, UCLA, USA.

E-mail: pabloh@qi.fcen.uba.ar

En el presente trabajo se estudia la fotólisis estacionaria en el UV de diazenos asimétricos en hexano y en CO₂ supercrítico para estimar el efecto de la caja de solvente. Este efecto se evaluará por la distribución de productos de fotólisis. Los diazenos generan pares de radicales geminales desde el estado excitado singulete con gran eficiencia cuántica por ruptura de una unión C-N. Uno de los radicales resultantes pierde N₂ muy rápidamente. El sistema propuesto supera varios inconvenientes y ambigüedades encontrados en intentos anteriores de demostrar el efecto mencionado. Para la fotólisis a alta presión se usó una celda de acero inoxidable provista de dos ventanas de zafiro, conexiones para carga de reactivos y purga, un transductor de presión capacitivo y un termistor. Se diseñó un colector de los productos que permite su posterior inyección en HPLC. El trabajo comprende las siguientes etapas: 1) Síntesis de precursores asimétricos y de patrones para los productos de reacción; 2) Ensamblado del aparato para carga de gases, fotólisis y toma de muestra; 3) Fotólisis en fase condensada (hexano libre de oxígeno); 4) Fotólisis en CO₂ supercrítico entre aprox. 75 y 200 bar a 35°C; 5) Fotólisis en un gas inerte comprimido en las mismas condiciones de 4). Los experimentos propuestos permiten apreciar cuantitativamente el efecto de caja de solvente debido al fenómeno crítico en sí, desvinculándolo del efecto de densidad y viscosidad de un medio convencional.

A 52

EFICIENCIA DE LOS SISTEMAS FOTOINICIADORES: Ru(bpy)₃⁺²-AMINA EN LA POLIMERIZACIÓN RADICALARIA DE ACRILAMIDA EN MEDIO ACUOSO.

Claudia Rivarola, Sonia Bertolotti y Carlos Previtali

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Río Cuarto, Campus Universitario, 5800 Río Cuarto, crivarola@exa.unrc.edu.ar

Los sistemas fotoiniciadores de polimerización que están compuestos de colorantes o pigmentos que absorben luz UV-visible, y que luego por algún proceso fotoquímico pueden iniciar la polimerización presentan la ventaja, respecto a la fotopolimerización directa del monómero, de no consumir demasiada energía.

En este trabajo se presentan sistemas fotoiniciadores que involucren procesos bimoleculares de transferencia de electrones. El complejo de transición Ru(bpy)₃⁺² es el responsable de la absorción de la radiación y su estado excitado se reduce en presencia de amina que actúa como donante de electrón. Así, se generan las especies reactivas, que son el radical de la amina y el complejo reducido Ru(bpy)₃⁺¹.

Bajo la posibilidad de que ambas especies pueden iniciar la polimerización de acrilamida (AA), investigamos tres sistemas con aminas de diferentes características estructurales (trietilamina (TEA), N,N-dimetilanilina (DMA) y p-fenilendianina (p-FDA)), con el fin de determinar la eficiencia como iniciadores de Ru(bpy)₃⁺¹ y el radical amino.

El estudio de estos sistemas se basó en la inhibición de la luminiscencia del estado excitado de Ru(bpy)₃⁺², la determinación de los rendimientos cuánticos de formación de Ru(bpy)₃⁺¹ por la técnica de laser flash fotólisis y la determinación de velocidades de polimerización por dilatometría. Del análisis de los resultados, se concluye que a pesar que el Ru(bpy)₃⁺¹ reacciona con AA, su eficiencia como iniciador es muy baja. p-FDA no forma radicales activos, mientras que los radicales producidos por TEA resultaron ser más eficientes que los de DMA.

A 53

CINÉTICA DE DEGRADACION DE CLORIMURON

Romina C. Pessagno, J. J. Czarnowski[#] y M. dos Santos Afonso

DQIAQF, INQUIMAE, FCEyN, UBA, Cdad Universitaria – Pab. II – (C1428EHA)

Buenos Aires – e-mail: dosantos@qi.fcen.uba.ar.

#: INIFTA, Calle 64 y Diagonal 113, Casilla de Correo 16, Sucursal 4 1900 La Plata

El objetivo de este trabajo es contribuir al esclarecimiento de los procesos básicos de degradación, movilidad e interacción química de los herbicidas selectivos derivados de las sulfonilureas con las aguas y los suelos. Para estos herbicidas el proceso degradativo más importante es la hidrólisis.

El etil-2-[[[(4-cloro-6-metoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato denominado comúnmente chlorimurón (CHLO) es uno de los herbicidas más utilizados de esta familia y a pH ácido se hidroliza para dar pirimidinamina y 2-(aminosulfonil)benzoato de etilo (ASBE), este último compuesto a pH básico se cicla siendo sacarina el producto final.

Se trabajó en condiciones de pH-stato manteniendo el pH constante por agregados de pequeños volúmenes de ácido o base. Se trabajó a pH comprendido entre 3 y 10 y a temperaturas entre 26,5 y 59,2 °C. En todos los casos se trabajó en condiciones de pseudo primer orden en alguno de los reactivos. Las concentraciones iniciales de CHLO variaron entre $9,7 \times 10^{-6}$ y $2,3 \times 10^{-5}$ M para los ensayos realizados a pH 5.

Los ensayos realizados se siguieron en el tiempo. Los cambios de concentración de los reactivos se siguieron espectrofotométricamente. Los ensayos mostraron una buena reproducibilidad de los resultados. La velocidad de reacción es de primer orden en CHLO y en protones.

Se propone un mecanismo de reacción que explica los resultados experimentales.

A 54

ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA FOTODESCOMPOSICIÓN DEL HERBICIDA TRIFLURALINA.

M. G. Sarmiento y G. A. Argüello.

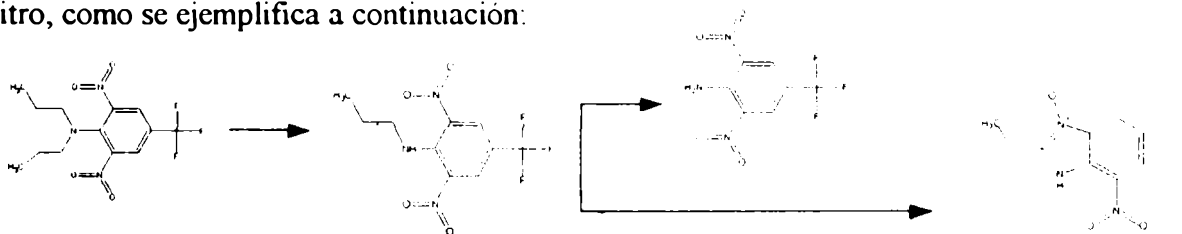
Dpto. de Físicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Univ. Nacional de Córdoba.

Ciudad Universitaria (5000). Córdoba. Argentina.

E-mail: martins@fisquim.fcq.unc.edu.ar

En países con gran desarrollo de actividades agrícolas los agroquímicos adquieren importancia como contaminantes de cursos de aguas. La radiación solar puede afectar a estas especies, descomponiéndolas en productos no necesariamente inocuos. El herbicida Trifluralina (α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropil-*p*-toluidina) es de amplia aplicación en Argentina y los pocos trabajos publicados a la fecha dejan interrogantes en cuanto a su mecanismo de fotodegradación.

Los productos identificados al irradiar Trifluralina con radiación de longitud de onda mayor a 300 nm sugieren la existencia de reacciones de dealquilación, ciclización y reducción de los grupo nitro, como se ejemplifica a continuación:



En el presente trabajo se exponen las constantes de velocidad para las distintas reacciones, determinadas por métodos espectroscópicos y cromatográficos. También se analiza el efecto del medio de reacción (agua y acetonitrilo) y de la presencia de oxígeno disuelto.

A 55

FOTOLIBERACION DE OXIDO NITRICO (NO) EN METALONITROSILOS

Jose A. Olabe¹, Mariela Videla¹, Silvia E. Braslavsky²

¹INQUIMAE, DQIAYQF, FCEN,UBA. Pabellón 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA
Buenos Aires, Argentina

²Max-Planck Institut für Strahlenchemie, Postfach 10 13 65, Mülheim/Ruhr,
Alemania

e-mail: olabe@qi.fcen.uba.ar

El óxido nítrico (NO) está involucrado en varios procesos bioquímicamente importantes, como el control cardiovascular y la excitación de neuronas, entre otros. Esto ha estimulado el interés en compuestos potenciales "carriers" y liberadores selectivos de esta molécula. Aquí nos enfocamos en compuestos de coordinación conteniendo nitrosilo como ligando y que podrían actuar de esta forma. En particular, investigamos la fotoliberación de NO desde compuestos $[X_nM^nNO]^n$ ($M^n = Fe^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}$; $X = CN^-,$ polipiridinas or mixtos, X_nL).

Se ha establecido que el compuesto $Na_3[(CN)_5FeNO]$ se fotoliza en medio acuoso (pH 6) a 366 y 436 nm produciendo $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$ y NO. Los rendimientos cuánticos para la producción de NO (Φ_{NO}) medidos electroquímicamente con un electrodo específico son consistentes con los reportados para la formación de $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$, encontrándose dependientes de la longitud de onda y de la temperatura, para soluciones del compuesto desgasadas a pH 6,5. La dependencia con la temperatura indica la existencia de un paso activado en la producción de NO, mientras que la dependencia con la energía de la radiación utilizada es más compleja.

Estudios de fotólisis de destello mostraron que el complejo se produce en unos pocos ns y permanece más allá de la escala de tiempo del experimento. Experimentos de fotoacústica (LIOAS) a 355, 428 y 480 nm no revelaron cambios de volumen estructurales apreciables.

A 56

CAMBIOS EN LA ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE BENDIOCARB Y PROMECARB EN PRESENCIA DE CICLODEXTRINAS.

Natalia L. PACIONI y Alicia V. VEGLIA

INFIQC- Dpto. de Química Orgánica- Facultad de Ciencias Químicas- UNC.

Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, (5000), Córdoba, Argentina.

E-MAIL: aveglia@dqo.fcq.unc.edu.ar

Los pesticidas del grupo de los carbamatos (-OCONH₂), por ejemplo bendiocarb (2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-4-ol-metilcarbamato, BC) y promecarb (3-(1-metiletil)-5-metilfenol metilcarbamato, PC), son utilizados ampliamente para proteger plantas de insectos, pero debido a su alta toxicidad requieren de métodos sensibles y confiables para detectar su presencia en frutos y semillas.

La formación de complejos de inclusión entre un compuesto y un determinado receptor modifica las propiedades fisicoquímicas del sustrato, entre ellas las propiedades espectroscópicas como la absorción y la emisión fluorescente.

Las ciclodextrinas (CDs) son oligómeros cíclicos de 6, 7 y 8 unidades de α -D-glucosa (α , β y γ -CD respectivamente) con una cavidad capaz de interactuar con un determinado sustrato.

En este trabajo se estudió el efecto producido por el agregado de CDs nativas y derivatizadas sobre los espectros de BC y PC en soluciones acuosas a pH=7,00 y 25,0 °C.

En base a los cambios espectrales observados se pudieron determinar las constantes de afinidad sustrato-CD (K_A , M⁻¹), las absorptividades molares a las λ_{max} de absorción del complejo (ϵ^{SCD}_{max}) y del sustrato libre (ϵ^S_{max}) y las relaciones de rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ^{SCD}/ϕ^S). Los valores fueron para K_A entre 500 y 1000 M⁻¹; los ϵ^{SCD}_{max} similares o menores a los ϵ^S_{max} . En tanto que los ϕ^{SCD}/ϕ^S entre 1,8 y 4,0, indican que en presencia de CDs sería posible determinar menores concentraciones de BC y PC.

A 57

MECANISMO DE LA ADICION DE SH⁻ EN EL NITROPRUSIATO

Vicente G. Povse y José A. Olabe
INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA

Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

e-mail: povse@qi.fcen.uba.ar

Las reacciones del nitrosilo coordinado con los tiolatos son consideradas importantes en la bioquímica de NO debido a la necesaria reducción, previa a su disociación del metal. Es sabido que el nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ (NP) es usado como vasodilatador en casos hipertensivos.

Se presenta un estudio de la reacción entre el NP y SH⁻, en medio alcalino. La reacción transcurre con formación inicial del aducto $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO-SH}]^3$, de color rojo intenso y carácter transiente debido a la descomposición del nitrosotiol coordinado via oxidación del grupo SH⁻ y reducción del grupo NO⁺, obteniéndose como productos primarios S⁰ coloidal y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^*]^3$. Este último se descompone con liberación de NO y CN⁻.

Se determinó la constante de estabilidad de formación del aducto y su estequiometría, por técnicas espectrofotométricas. La presencia y variación de concentración en el tiempo de NO en el sistema de reacción se detectó por medio de un electrodo selectivo de NO. Los compuestos intermedios y finales se caracterizaron por espectrofotometría UV-Visible y FTIR.

Se propone un mecanismo para la reacción estudiada y su dependencia con el pH del medio y la temperatura.

A diferencia con otros estudios publicados sobre el sistema nitroprusiato-tioles, se observa una gran dependencia del mecanismo y los productos finales obtenidos con la presencia o ausencia de O₂ en el sistema de reacción.

A 58

Variación interanual y factores de reducción de la irradiancia UV-B y total en la ciudad de Córdoba

Gustavo G. Palancar y Beatriz M. Toselli

Dto. Fisicoquímica – Fac. Cs. Químicas – Universidad Nac. de Córdoba / INFIQC
5000 – Córdoba

palancar@mail.fcq.unc.edu.ar

Los niveles de radiación que alcanzan la superficie terrestre son de gran importancia para los seres humanos, los animales, las plantas y los materiales. La irradiancia UV-B (280-315 nm) y total (300-3000 nm) es medida en la ciudad de Córdoba desde Noviembre de 1998. La variabilidad anual en la irradiancia UV-B al mediodía solar está principalmente determinada por la variación en el ángulo cenital. A esta variación se superponen las variaciones en la nubosidad y el ciclo anual de la columna total de ozono las cuales determinan su variabilidad interanual. Debido al efecto combinado de estos tres factores el ciclo anual de la irradiancia UV-B promediada mensualmente en la ciudad de Córdoba muestra sus máximos entre los meses de diciembre y enero, mientras los mínimos aparecen en el mes de junio. Los máximos absolutos medidos al mediodía solar fueron de 2,65 Wm⁻² y de 1114,87 Wm⁻² para la irradiancia UV-B y total, respectivamente. La atenuación de la radiación UV-B eritémica debido a nubes y aerosoles fue cuantificada a través de los factores de reducción (*R*). Para esto se utilizaron las mediciones experimentales y los resultados del modelo de transferencia radiativa TUV 4.1 (radiación UV-B) y de un modelo empírico (radiación total). Los resultados indican que los aerosoles reducen más efectivamente la radiación UV-B que la radiación total mientras lo contrario sucede en el caso de la nubes.

A 59

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE INACTIVACIÓN DE *ESCHERICHIA COLI* MEDIANTE RADIACIÓN UV**Marisol D. Labas, Carlos A. Martín, Alberto E. Cassano
INTEC (CONICET-Universidad Nacional del Litoral)****Güemes 3450, Santa Fe, Argentina****Fax: +54 (0) 342-4559185 E-mail: mlabas@ceride.gov.ar**

La contaminación microbiológica de fuentes de aguas para consumo humano es en la actualidad un problema preocupante, agravado por el hecho de que los tratamientos de desinfección tradicionalmente usados (basados en el cloro y sus derivados) tienen efectos secundarios no deseados. Existen tecnologías alternativas para reemplazar al cloro (dentro de las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación) que brindan un método de desinfección libre de efectos desagradables y dañinos a la salud humana. Una de ellas utiliza la radiación UV tipo "germicida" (253.7 nm) que es absorbida por el material genético de los microorganismos y distorsiona el ADN bacteriano impidiendo su replicación y por lo tanto elimina su patogenicidad. La posible aplicación de esta tecnología requiere ciertos conocimientos del proceso como una cinética detallada, dosis mínimas, etc. Estos conocimientos que aún no están completamente claros, permitirían el modelado y diseño de los equipos con una base científica.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos mediante el modelado matemático y verificación experimental de la cinética de la inactivación de un contaminante microbiológico modelo (*Escherichia coli*, reconocido indicador de contaminación fecal) utilizando radiación UV. La formulación de un esquema cinético para la reacción de inactivación y la derivación de la expresión matemática correspondiente se complementó con un diseño experimental de manera de analizar el efecto sobre la cinética de las distintas variables relevantes (concentración de bacterias, velocidad de absorción de energía, concentración del medio de cultivo). Los resultados se analizaron utilizando un programa de optimización multiparamétrica no lineal para verificar la validez del modelo y obtener los valores de los parámetros cinéticos.

A 60

EFECTO DE DONORES Y ACEPTORES DE ELECTRONES SOBRE LA FLUORESCENCIA DE CdS-Q EN SISTEMAS MICELARES**Carlos A. SUCHETTI, Ricardo H. LEMA y Mauricio HAMITY****Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, U. Nacional de Río Cuarto, Campus Universitario, 5800 Río Cuarto, E-mail: rlema@exa.unrc.edu.ar**

El estudio de la fluorescencia de clusters Q (nanoclusters) de semiconductores, utilizando técnicas estacionarias y resueltas en el tiempo, resulta importante para revelar la naturaleza de los procesos de transferencia de carga que ocurren en la superficie de estas nanopartículas y que les otorgan sus características propiedades fotocatalíticas.

En este poster se presenta un estudio del efecto de donores y aceptores de electrones sobre rendimiento cuántico y tiempos de decaimiento de la fluorescencia de nanoclusters de CdS en medio micelar. Este trabajo es complemento de otros, en los cuales se estudió por una parte, la influencia de distintos detergentes y por otra parte, el efecto de diferentes compuestos orgánicos sobre la fluorescencia de nanoclusters de CdS.

Se encontró un efecto general de inhibición de la fluorescencia, con características diferentes de acuerdo al carácter donador o aceptor de los compuestos. Los aceptores de electrones disminuyen el rendimiento cuántico de la fluorescencia de los nanoclusters, pero sin cambiar los perfiles de decaimiento en el tiempo, lo que es indicativo de que el quenching es estático. A su vez, los donores de electrones producen cambios tanto en el rendimiento cuántico como en los tiempos de vida media de la emisión, lo que sugiere que el quenching es, al menos en parte, de carácter dinámico.

Las distintas trampas superficiales en los nanoclusters de semiconductores dan origen a bandas de emisión con distinta eficiencia y tiempos de vida media y constituyen sitios superficiales que pueden presentar distinta afinidad por el quencher. Consideramos en este poster la aplicación a los resultados obtenidos de modelos que describen el quenching de la fluorescencia de diferentes sitios sobre la superficie de los nanoclusters.

A 61

DESACTIVACIÓN DE ESPECIES OXIDANTES POR DROGAS ANTIMUSCARÍNICAS: ATROPINA Y DERIVADOS

**Susana Criado, Carina Guardianelli, Jimena Tuninetti, Patricia Molina y
Norman A. García**

Dto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto.

5800 Río Cuarto, Argentina

scriado@exa.unrc.edu.ar

La capacidad de desactivación de especies oxidativas, fotogeneradas, por drogas antimuscarínicas tales como atropina (I) eucatropina (II), homatropina (III) y scopolamina (IV) fue estudiada mediante fotólisis estacionaria, detección polarográfica de oxígeno singlete, espectroscopia de fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo y laser flash fotólisis.

Empleando Rosa de Bengala como sensibilizador los compuestos I-IV desactivan al oxígeno singlete ($O_2 (^1\Delta_g)$) de forma física y reactiva. La correlación entre los datos cinéticos y electroquímicos indica que el proceso ocurre a través de un mecanismo de transferencia de carga.

Empleando Riboflavina, un pigmento natural, como sensibilizador la cinética de reacción es más complicada. Los compuestos I y II se acomplejan con el estado fundamental de la Rf. Por otra parte, los compuestos III y IV desactivan los estados excitados de la Rf protegiendo al pigmento de la fotodegradación. Aunque la forma semireducida de la Rf ($Rf^{\cdot-}$) es un conocido generador de anión radical superóxido, la evaluación cinética de los procesos competitivos del triplete excitado del pigmento, indican que en el presente caso predomina la producción de $O_2 (^1\Delta_g)$. La interacción de esta especie, generada por Rf, sobre las atropinas, es fundamentalmente no-degradativa.

A 62

EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE NUEVOS COMPLEJOS DE DIMANGANESC EN LA DISMUTACION DE H_2O_2

**Sandra SIGNORELLA, Claudia PALOPOLI, Verónica DAIER, Hernán BIAVA, Diego
MORENO, Mónica DE GAUDIO.**

**Area Inorgánica. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de
Rosario. Suipacha 531. (S2002LRK) Rosario. E-mail: signorel@infovia.com.ar**

Las catalasas de Mn (MnCAT) dismutan H_2O_2 con velocidades de las más altas conocidas en biología. El sitio activo contiene dos átomos de Mn y el ciclo catalítico involucra la interconversión entre Mn^{II}_2 y Mn^{III}_2 . Un gran número de modelos de MnCAT se han sintetizado con fines de catálisis, sin embargo, el estado del conocimiento actual del tema es insuficiente para definir las características estructurales y electrónicas responsables de la actividad catalítica observada. La obtención de análogos artificiales del biositio metálico que puedan ser útiles en aplicaciones catalíticas requiere encontrar las relaciones estructura-propiedades-actividad catalítica óptimas que permitan diseñar modelos artificiales eficientes. Sólo unos pocos complejos de dimanganeso dismutan H_2O_2 con cinética de saturación y soportan más de 1000 ciclos catalíticos. Entre éstos se encuentran los obtenidos con X-salpentOH (salpentOH = 1,5-bis(salicilidenamino)pentan-3-ol; X = H, 5-Br, 5-OMe, 3-OMe). Los complejos de esta familia son isoestructurales, por lo que el estudio de la actividad catalítica extendido a toda la serie de complejos obtenidos con derivados de salpentOH permite modular selectivamente efectos electrónicos (variando el sustituyente en una misma posición) y estéricos (variando la posición del sustituyente) manteniendo la geometría y distancia Mn...Mn del sitio dimetálico. En este trabajo presentaremos la evaluación de la actividad tipo catalasa de tres nuevos complejos de esta familia obtenidos con 3-Me-salpentOH, 5-NO₂-salpentOH y 1,5-bis(naftilidenamino)pentan-3-ol.

A 63

FLUORESCENCIA DE 4-AMINOFTALIMIDA EN MEZCLAS DE CO₂- ETANOL SUPERCRITICAS

Diana E. Wetzler, Roberto Fernández Prini, Pedro F. Aramendía
 INQUIMAE-DQIAQF. FCEN. Universidad de Buenos Aires
 Pabellón 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina
diana@qi.fcen.uba.ar

En este trabajo se presenta un estudio de fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo para 4-aminoftalimida (AP) en CO₂ supercrítico y mezclas de CO₂-etanol supercríticas a 35 y 45°C. En CO₂ puro, los máximos de emisión se desplazan hacia el rojo a medida que aumenta la densidad, esto se debe a un aumento en el número de moléculas de solvente que interactúan con la sonda. En las mezclas CO₂-etanol de diferentes densidades de etanol- 0.025M y 0.125M- se observa el efecto contrario. En las mezclas, a medida que la densidad de CO₂ aumenta, la probabilidad de intercambio de una molécula de etanol por una de CO₂ también aumenta. Esto causa un corrimiento hacia el azul que es mayor que el corrimiento hacia el rojo causado por el aumento de la densidad. El cambio en la solvatación producido por el intercambio de una molécula de solvente en la esfera de solvatación y el seno de la solución es controlado difusionalmente. En todos los casos estudiados en este trabajo, la emisión no presenta dependencia temporal en la escala de los nanosegundos. Esto permitió tratar los efectos de solvatación empleando un modelo de adsorción de Langmuir, bajo condiciones de equilibrio. Se presentan constantes de equilibrio para la asociación de AP en estado excitado (AP*) y CO₂ y entre AP* y etanol, calculadas usando este modelo.

A 64

MECANISMO DE LA REACCIÓN DE QUELACIÓN ENTRE AlCl₃ Y BENZOFENONAS HIDROXILADAS

M. Sancho, M. C. Almandoz, S. E. Blanco, F. H. Ferretti
 Área de Química-Física. Proyecto 22/Q020. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. (5700) San Luis.
 E-mail: sblanco@unsl.edu.ar

Recientemente, se analizaron las reacciones de quelación entre AlCl₃ con 2(OH)₂,4(McO)-benzofenona (1) y 2,2'(OH)₂-benzofenona (2), en metanol a 25°C. Prosiguiendo con el estudio de las reacciones mencionadas, en este trabajo se llevaron a cabo diversos experimentos cinéticos con el propósito de clarificar los correspondientes mecanismos de reacción. Con el mismo objetivo, se realizaron determinaciones de las estructuras moleculares de todas las especies químicas involucradas en los mecanismos, haciendo uso de métodos cuánticos semiempíricos y *ab initio*. Las experiencias cinéticas efectuadas mediante espectroscopia UV-visible, se ejecutaron en las siguientes condiciones operativas: a) Intervalo de temperatura de 10-40°C; b) Permitividad del solvente variable entre 20 y 40; c) Fuerza iónica variable en el rango de 10⁻⁴ M a 10⁻² M. En ambos casos, los resultados empíricos ponen de manifiesto comportamientos cinéticos similares al observado anteriormente para la formación del complejo entre AlCl₃ y 2-hidroxi-benzofenona. De este modo se propuso un mecanismo de reacción que básicamente comprende: (a) El equilibrio de disociación ácido-base de los ligandos 1 y 2; (b) La formación de un monocatión metálico por interacción del AlCl₃ con moléculas protonadas del solvente; (c) Una reacción iónica que involucra a los aniones de 1 y 2 con el monocatión AlCl₂⁺. Los cálculos teóricos permiten sugerir que los quelatos metálicos se forman por una unión covalente entre el átomo central y el átomo de oxígeno de los grupos hidroxilos y por una intensa interacción electrostática entre el átomo metálico y el átomo de oxígeno carbonílico de los ligandos.

A 65

INTERCONVERSIÓN DE 4'(OCH₃)FLAVANONA Y 2'(OH)4(OCH₃) CHALCONA. CONSTANTE DE FORMACIÓN DEL ENOLATO

M. A. Filippa, S. Andujar, S. E. Blanco, F. H. Ferretti

Área de Química-Física. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. 5700 San Luis. Argentina.

E-mail: sblanco@unsl.edu.ar

La importancia fisicoquímica y biológica de 2'(OH)chalconas y flavanonas ya ha sido referida en otros trabajos. Se sabe que estos compuestos isoméricos se interconvierten fácilmente por procesos enzimáticos y químicos. Las flavanonas son generalmente estables en medio neutro y ligeramente ácido mientras que en soluciones alcalinas experimentan la apertura del anillo C para generar sus correspondientes 2'(OH)chalconas. El mecanismo de estas reacciones de isomerización depende de los grupos sustituyentes presentes en el núcleo básico de los compuestos y de las condiciones operativas adoptadas. Para determinar la constante de formación del enolato, especie considerada explícitamente en el mecanismo de reacción propuesto, aquí se investigó la transformación de 4'(OCH₃)-flavanona en 2'(OH)4(OCH₃)chalcona y asimismo, la reacción reversa. La primera se analizó en solución buffer Na₂CO₃-NaHCO₃ de pH 10.8 y fuerza iónica 0.07, variando la temperatura en el rango de 20-40°C. La segunda se llevó a cabo en medio etanol-agua 40% p/p, en el rango de pH=9.50 a pH=10.0, a 28.0±1°C. Se determinaron los valores experimentales de las velocidades específicas de las reacciones directa e inversa y de las correspondientes energías libres de activación. Por otra parte, haciendo uso de métodos DFT y *ab initio*, se corroboró el mecanismo de reacción propuesto, y la incidencia de la capacidad de solvatación del medio de reacción, sobre la magnitud de las velocidades específicas y constantes de equilibrio involucradas.

A 66

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEORICO DE LAS REACCIONES DE INTERCONVERSION 2'-HIDROXICHALCONA-FLAVANONA

E.I. Gasull, J.A. Boscoboinik, M. Purino y F.H. Ferretti

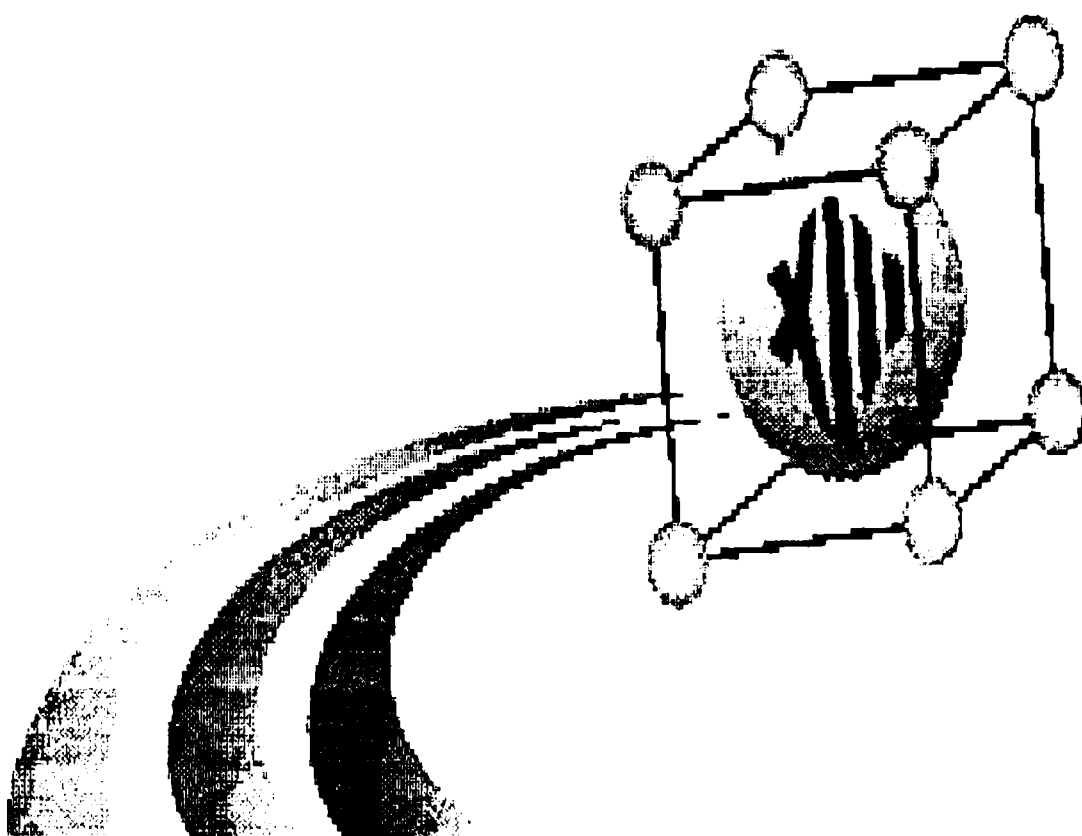
Area de Química-Física. Proyecto 22/Q020. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. (5700) San Luis.

E-mail: esgasu@unsl.edu.ar

Se sabe que dentro del amplio conjunto de compuestos que comprenden los flavonoides, las chalconas y flavanonas despiertan un llamativo interés por las propiedades biológicas que presentan y asimismo, por las variaciones de sus comportamientos fisicoquímicos. Estos hechos explican los numerosos y variados trabajos que sobre estas sustancias se informan en la literatura. Es conocido que las características fisicoquímicas de las mismas son muy sensibles por una parte, a ligeros cambios en las condiciones operativas adoptadas para analizar los compuestos y por otra, a sus propiedades estereoquímicas. En particular, la reacción de ciclización de 2-hidroxichalconas en flavanonas, es explicada por diversos autores por medio de mecanismos de reacción que con frecuencia no pueden generalizarse y que obviamente, difieren entre sí. A pesar de todos los estudios mecanísticos realizados, aun subsisten dudas sobre la existencia de algunas especies químicas involucradas en los mismos. Con este trabajo, específicamente se aspira a aportar nuevos conocimientos sobre la eficacia de catalizadores alcalinos en medios no acuosos, en la ocurrencia de la reacción 2(OH)Chalcona \rightleftharpoons Flavanona. También, a proponer mecanismos de reacción que consideran y excluyen el *enolato* de la flavanona. Con estos objetivos, se efectuaron experimentos para analizar las reacciones directa y reversa, en metanol y etanol en presencia de metilato. La fuerza iónica se mantuvo constante mientras que la temperatura fue variada en el intervalo de 10-35°C. También se efectuaron cálculos teóricos con métodos *ab initio*, los cuales facilitaron la proposición de mecanismos de reacción alternativos.

SECCIÓN B

SUPERFICIES, INTERFASES Y CATÁLISIS



**XIII Congreso Argentino
de Fisicoquímica y Química Inorgánica.
7 al 10 de Abril – 2003 - Bahía Blanca - Argentina**

SECCIÓN B

Sección y Número	TITULO	AUTORES	Modalidad
B1	CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES DE COBALTO EN Co Y PtCo FERRIERITAS USADAS EN RCS DE NO CON CH ₄	<u>Alicia V. Boix</u> , Eduardo Lombardo y Eduardo E. Miró	Oral
B2	ADSORCIÓN DE MOLECULAS ORGÁNICAS SOBRE DEFECTOS SUPERFICIALES.	<u>Cometto, F. P.</u> ¹ ; Paredes Olivera, P. ² ; Macagno, V. A. ³ ; Patrito, E. M. ⁴	Oral
B3	PROPIEDADES SUPERFICIALES DE DOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES CON ESTRUCTURA TIPO HIDROTALCITA (LDH).	<u>Ricardo Rojas Delgado*</u> , Marcelo J. Avena y Carlos P. De Pauli	Oral
B4	CARACTERIZACION SUPERFICIAL DE CATALIZADORES BaCoK/CeO ₂ EMPLEADOS EN LA COMBUSTION CATALITICA DE HOLLIN	D. Vargas Cesar*, C.A. Perez*, M. Schmal* y L. Cornaglia [#]	Oral
B5	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE UN CARBÓN ACTIVO MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE FENOL Y SIMULACIONES MONTE CARLO.	A. Espósito ² ; J. Raffaelli ² ; L. Fassino ² ; H.S. Odetti ² ; <u>E.J. Bottani</u> ¹	Oral
B6	RETIRADO		
B7	MEZCLAS ACUOSAS DE OLEATO DE SODIO Y DEHIDROCOLATO DE SODIO A BAJA CONCENTRACIÓN	Paula Messina, Marcela A. Morini, <u>Pablo C. Schulz</u>	Oral
B8	MICROESTRUCTURA Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO ₂	<u>Mauricio E. Calvo</u> , Ma Dolores Pérez, Roberto J. Candal y Sara A. Bilmes	Oral
B9	MOVIMIENTO DE AGUA POR SURFACTANTES EN SISTEMAS NO SATURADOS: INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA.	<u>R.M. Torres Sánchez</u> , V. Taus y A.M. Celeda*	Oral
B10	SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE NANODISTANCIAS ENTRE UNA PUNTA DE STM Y UN SUSTRATO	<u>Claudio F. Narambuena</u> , Mario G. Del Pópolo y Ezequiel P. M. Leiva	Oral
B11	RETIRADO		
B12	ISOTERMAS DE SORCIÓN MULTICAPA: DESCRIPCIÓN Y TRATAMIENTO TERMODINÁMICO ALTERNATIVO.	Ernesto O. Timmermann	Oral
B13	ASPECTOS DE LA DEGRADACIÓN DE Hg ^{II} POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOBRE TiO ₂ .	<u>Marta I. Litter</u> ¹ , Silvia G. Botta ¹ , Ana G. Leyva ² y Diana J. Rodriguez ¹	Oral

B14	RETIRADO		
B15	ESTRUCTURA DE LA FASE ADSORBIDA DE SO ₂ SOBRE GRAFITO.	E. A. Fertitta; J.L. Llanos; E. S. Flores; <u>E. J. Bottani</u> .	Oral
B16	MODELOS PARA EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE PLATA SOBRE AU(100) MEDIANTE EL MÉTODO DE MONTE CARLO DINÁMICO	<u>Maria C. Giménez</u> , Mario G. Del Pópolo y Ezequiel P. M. Leiva	Oral
B17	SIMULACIÓN DE LA FABRICACIÓN Y ESTABILIDAD DE NANOESTRUCTURAS GENERADAS ELECTROQUÍMICAMENTE	M. G. Del Pópolo, <u>E. P. M. Leiva</u>	Oral
B18	ESTUDIO TEÓRICO DE ADSORCIÓN DE ALACANOTIOLES SOBRE SUPERFICIES DE Cu(111) y Cu(100). SIMULACIÓN DE IMÁGENES DE STM.	<u>A. Ferral</u> , P. Paredes Olivera, V. A. Macagno, y E. M. Patrino	Oral
B19	MEMBRANAS COMPUESTAS DE PALADIO SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE ELECTROLESS PLATING.	<u>David Yepes</u> , Silvia Irusta, Laura Cornaglia y Eduardo Lombardo	Oral
B20	ROL DEL LANTANO EN CATALIZADORES EQUILIBRADOS DE VANADIO-FÓSFORO-OXÍGENO	Carlos Carrara, Silvia Irusta, Laura Cornaglia y Eduardo Lombardo.	Oral
B21	ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DTAB - CARBOXIMETIL CELULOSA CON SONDAS FOTOFÍSICAS	M.C. Marchi ¹ , S.A. Bilmes ¹ , <u>B. Ginzberg</u> ²	Poster
B22	ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE NANOCCLUSERS Pt/Fe	M.B. Lopez	Poster
B23	INFLUENCIA DEL PRECURSOR EN LA GÉNESIS DE LAS ESPECIES MOLIBDENO SOPORTADAS EN ALÚMINA	<u>Florencia Calaza</u> , Manuel Gomez, Maria Cristina Abello	Poster
B24	CICLOS DE REACCIÓN-REGENERACIÓN EN CATALIZADORES DE PtSn SOPORTADOS SOBRE DIFERENTES MATERIALES	S. Bocanegra, O. Scelza, <u>S. de Miguel</u>	Poster
B25	CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS SOBRE DIFERENTES MATERIALES CARBONOSOS PARA HIDROGENACIÓN DE CITRAL	J. Vilella, S. R. de Miguel, <u>O. A. Scelza</u>	Poster
B26	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CIRCONIA SULFATADA PROMOVIDA CON Fe, Mn O Ni EN UN REACTOR DIFERENCIAL EN FLUJO.	<u>Elba GARCIA</u> ¹ , Mara VOLPE ² , Maria Luján FERREIRA ² y Elsa RUEDA ¹	Poster

B27	HIDROGENACIÓN DE NITROBENCENO SOBRE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE FIELTROS, FIBRAS Y GRÁNULOS DE CARBÓN ACTIVADO REDUCIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE.	J. Vilella, S. R. de Miguel, <u>O. A. Scelza</u> .	Poster
B28	MEZCLAS TERNARIAS DE POLÍMEROS COMERCIALES DE PE/PP/PS. EFECTO DEL AGREGADO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES SOBRE LA INTERFASE	<u>Mónica Diaz</u> , Silvia Barbosa, Numa Capiati	Poster
B29	ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍlicos SOBRE SUPERFICIES MONOCRISTALINAS.	<u>Cometto, F. P.</u> ¹ ; Paredes Olivera, P. ² ; Macagno, V. A. ³ ; Patrito, E. M. ⁴	Poster
B30	ADSORCION DE POLI(ALCOHOL VINILICO) POR MONTMORILLONITA	<u>Silvia G. de Bussetti</u> ¹ y <u>Eladio A. Ferreiro</u> ^{1,2}	Poster
B31	ESTUDIO SEMIEMPIRICO DE LA INTERACCION O ₂ -ZN Y H ₂ O-ZN.	M. L. Ferreira, <u>G. Alimenti</u> , M. E. Gschaider, J. C. Bazán.	Poster
B32	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y ESTRUCTURAL DE MONOCAPAS DE ALCANOTIOLES SOBRE SUSTRATOS DE CU POLICRISTALINO Y CU (111)	<u>A.Ferral</u> , F. E. Morán, E. M. Patrito y V. A. Macagno.	Poster
B33	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES CU-SiO ₂ POR EL MÉTODO DE SOL-GEL EN UNA ETAPA. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD DESHIDROGENANTE	Esther M. Fixman, M. Cristina Abello, Osvaldo F. Gorriz, <u>Luis A. Arrua</u>	Poster
B34	ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE EL GRADO DE REDUCCIÓN DE CATALIZADORES CU/SiO ₂	Daniel Ardissonne, Alicia Bachiller, Cristina Abello, <u>Luis Arrua</u>	Poster
B35	PROPIEDADES TEXTURALES DE ZEOLITAS NATURALES. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ZEOLITAS- ESPECIES NITROGENADAS PARA SU APLICACIÓN COMO FERTILIZANTES	M. E. Canafoglia ¹ , <u>I.L. Botto</u> ^{1*} , C. Cabello ² , I.B. Schalamuk ³ , G. Ferraris ⁴	Poster
B36	MATERIALES CONSTITUIDOS POR INTERACCIÓN DE ISOPOLICACIONES Y HETEROPOLIANIONES DEL TIPO [Al ₃][M ^{III} MoO ₆] ₂ . PREPARACIÓN, PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TÉRMICAS Y ESPECTROSCÓPICAS	J. Filace ¹ , <u>C. I. Cabello</u> ^{1*} , I. L. Botto ² , G. Minelli ³ , M. Occhiuzzi ³ y D. Cordischi ³	Poster
B37	RECONSTRUCCIÓN TÉRMICA DE SUPERFICIES METÁLICAS MICRO/NANOESTRUCTURADAS	G. Andreasen, <u>P.L. Schilardi</u> , O. Azzaroni, R.C. Salvarezza	Poster

B38	PROPIEDADES LUMINISCENTES DE TRIS(2,2'-BIPIRIINA)RUTENIO(II) EN FILMS DE SILICATOS	Alejandro Senz y Héctor E. Gsponer	Poster
B39	CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE α -FEOOH SINTETIZADA EN PRESENCIA DE MO(VI)	M. Cecilia BALLESTEROS, Elsa H. RUEDA y Miguel A. BLES*	Poster
B40	PREPARATION AND CHARACTERISATION OF PT-RU-PPY ELECTROCATALYSTS	Kessler T*, Lange M. and Jüttner K	Poster
B41	CUANTIFICACION DE ACIDEZ LEWIS EN CATALIZADORES VPO PROMOVIDOS CON TUNGSTENO	B.T. Pierini y E. A. Lombardo	Poster
B42	ESTUDIO DE LA REFLECTIVIDAD LASER DE LA SUPERFICIE ACRILONITRILO-COBRE	J.O. Cáceres, J.J. Najera y S.I. Lane	Poster
B43	REACTIVIDAD ENTRE LOS GRUPOS EPÓXIDO (OXIRANO) DE ACEITES VEGETALES Y EL ÁCIDO PERACÉTICO	A. Campanella y M. A. Baltanás	Poster
B44	INMOVILIZACION DE CATALASA EN MAGNETITA PARA DESCOMPOSICION DE H ₂ O ₂	F. Horst, E. Rueda, y M.L. Ferreira.	Poster
B45	INMOVILIZACION DE CATALASA EN SOPORTES INORGANICOS Y BIOPOLIMERICOS	A. Eberhardt, V. Pedroni, M. Volpe, y M. L. Ferreira.	Poster
B46	ADSORCIÓN DE TRIPTOFANO SOBRE BENTONITA	P. Copia, C. Magnoli, A. Dalcero, S. M. Chiacchiera	Poster
B47	REFORMADO SECO DE METANO SOBRE CATALIZADORES DE RH/LA ₂ O ₃ Y PT/LA ₂ O ₃	John Múnera, Silvia Irusta, Laura Cornaglia y Eduardo Lombardo.	Poster
B48	MODELO DE LA INTERACCIÓN C-H EN UNA FALLA DE APILAMIENTO	S. Simonetti, L. Moro, M. E. Pronsato, G. Brizucla, A. Juan	Poster
B49	FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE COBRE. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE CO.	J. O. Zerbino, R. Sánchez, L. Gassa, A. Castro Luna.	Poster
B50	DEFLEXIÓN DE HAZ DE LUZ (PBD) EN EL INTERCAMBIO IÓNICO EN PELÍCULAS DE POLI-ELECTROLITOS AUTOENSAMBLADAS CAPA POR CAPA.	D. Grumelli, A. Wolosiuk, E.J. Calvo	Poster
B51	CINETICA DE LA REACCION DE HIDROLISIS DEL 2-NAFTILACETATO CATALIZADA POR α -CHIMOTRIPSINA EN SOLUCIONES MICELARES DE DTAB	Roxana Duarte, Elsa Abuin y Eduardo Lissi.	Poster
B52	EFECTO DE LA PRESENCIA DE METALES PESADOS SOBRE LA ADSORCION DE GLIFOSATO	Emmanuel de la Fournière y María dos Santos Afonso	Poster

B53	ESTUDIO DE SISTEMAS ENZIMATICOS Y BIOMIMETICOS PARA POLIMERIZACION DE FENOL	K. <u>Ambrosio</u> , E. Rueda, y M. L. <u>Ferreira</u> .	Poster
B54	ESTUDIO DEL SISTEMA CATANIÓNICO UNDECENOATO DE SODIO - BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO	Maria Belén Sierra, Marcela A. Morini, <u>Pablo C. Schulz</u>	Poster
B55	ELECTROSTATICALLY SELF-ASSEMBLED STRUCTURES OF GLUCOSE OXIDASE AND POLYMERS ONTO GLASSY CARBON ELECTRODES OR LATEX NANOPARTICLES	Liliane Coche-Guerente ^a , Nancy Ferreyra ^b , and Pierre Labbé ^a	Poster
B56	ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS EN CARBON ACTIVADO. CAPACIDAD DE ADSORCION Y VOLUMEN MAXIMO DE MICROPOROS ACCESIBLES A LOS ADSORBATOS.	<u>Elio E. Gonzo</u> y Luis F. Gonzo.	Poster
B57	CINETICA DE ADSORCIÓN DE TIOLES CARGADOS SOBRE NANOPARTICULAS DE ORO	<u>Martín G. Bellino</u> , Ernesto J. Calvo, Gabriel J. Gordillo.	Poster
B58	CARACTERIZACION QUIMICA DE SUELOS DE LA PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO.	<u>Héctor Tevez[#]</u> y María dos Santos Afonso.	Poster
B59	SIMULACION DE MONTE CARLO DE PEQUEÑAS ISLAS ADSORBIDAS SOBRE SUPERFICIES (111).	<u>Mariana I. Rojas</u> , Mario G. Del Pópolo y Ezequiel P. M. Leiva	Poster
B60	CARACTERIZACION DE MICROEMULSIONES ACUOSAS Y NO ACUOSAS DE AOT UTILIZANDO AL PRODAN COMO MOLÉCULA PRUEBA.	M. Novaira, F. Moyano, R.D. Falcone, M.A. Biasutti, J.J. Silber <u>N. M. Correa</u> .	Poster
B61	EFFECTO DE LA INCORPORACION SIMULTANEA DE Mn(II) Y Al(III) EN LA SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE GOETITA	<u>Lorena Latini</u> , Mariana Alvarez y Elsa H. Rueda.	Poster
B62	RETIRADO		
B63	DETERMINACIÓN DE INTERACCIONES Y SOLUBILIZACION DE HUÉSPEDES EN DENDRÍMEROS.	<u>Luciana A. Fernandez</u> , Marisa R. Santo, Juana J. Silber	Poster
B64	ESTUDIO DE LA SINTESIS DE OLEATO DE ETILO UTILIZANDO LIPASA SOPORTADA EN POLIPROPILENO.	<u>M. L. Foresti</u> , G. Trubiano, D. Borio, A. Errazu y M. L. Ferreira.	Poster
B65	COMPORTAMIENTO DE LA CASEINA EN MEDIO HOMOGÉNEO Y EN MICELAS INVERSAS DE AOT.	M. Alicia Biasutti, N. Mariano Correa, J.J. Silber.	Poster
B66	ESTUDIO DE LA PARTICIÓN DE O-NITROANILINA EN MICELAS INVERSAS NO ACUOSAS DE AOT.	N. Mariano Correa, <u>M. Alicia Biasutti</u> , J. J. Silber.	Poster
B67	MEMBRANAS Y PELÍCULAS DE SnO ₂ PREPARADAS POR TÉCNICAS SOL-GEL	Ismael O. Fábregas, Karina Lobasso, <u>Roberto J. Candal</u>	Poster

B68	SUSTITUCIÓN PARCIAL DE La POR Ca EN PEROVSKITAS LaCoO_3 . CORRELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD EN LA COMBUSTIÓN DE COV, PROPANO	<u>Nora A. Merino</u> , Paul Grange, Luis E. Cadús.	Poster
B69	CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. INFLUENCIA DEL NIVEL DE SUSTITUCIÓN DE LANTANO POR CALCIO.	<u>Nora A. Merino</u> , Paul Grange, Luis E. Cadús.	Poster
B70	CATALIZADORES DE BARIO SOPORTADO COMO TRAMPAS DE NO_x PARA GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL	<u>Viviana G. Milt</u> , Ezequiel Banús, Ramiro Serra y María A. Ulla	Poster
B71	COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN: ANÁLISIS TÉRMICO DE $\text{K}(x)/\text{La}_2\text{O}_3$.	<u>Viviana G. Milt</u> y Eduardo E. Miró	Poster
B72	MODIFICACION QUIMICA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-BUTADIENO- ESTIRENO.	<u>V.L. Lassalle</u> , M.D. Failla, E.M. Vallés.	Poster
B73	ADSORCION DE ACIDO MERCAPTOPROPIONICO SOBRE Au(111). ESTUDIO MECANICO CUANTICO.	E. Panunzio Miner, E. M. Patrito y <u>P. Paredes Olivera</u> .	Poster
B74	COMPORTAMIENTO DE LA MOLÉCULA PRODAN EN VESÍCULAS GRANDES UNILAMINARES DE DOPC Y EN MEDIO HOMOGÉNEO.	F. Moyano, M. A. Biasutti, J.J. Silber, <u>N. M. Correa</u>	Poster
B75	ESTUDIO A TRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA FTIR Y $^1\text{HNMR}$ DE LA SOLUBILIZACION DE FORMAMIDA Y FORMAMIDA - AGUA EN MICELAS INVERSAS DE AOT.	<u>N. M. Correa</u> ¹ , J.J. Silber ¹ Omar A. El Seoud.	Poster
B76	RETIRADO		
B77	MONITOREO ELECTROQUÍMICO DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES EN ENVASES PARA ALIMENTOS.	P. G. Leon, <u>E. B. Castro</u> , S. G Real y E. C. Bucharsky	Poster
B78	PELÍCULAS DE SnO_2 PREPARADAS POR SOL-GELS SPRAY-PIRÓLISIS	Ismael O. Fábregas ⁽¹⁾ , Luis Reyes ⁽²⁾ , <u>Roberto J. Candal</u> ⁽¹⁾ y Juan Rodríguez ⁽²⁾	Poster
B79	PROPIEDADES SENSORAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnO_2 PREPARADAS POR SOL-GEL	<u>Carlos Alcober</u> , Roberto J. Candal, Martin Negri, Virginia Diz y Rocio Matienzo	Poster
B80	SIMULACION DEL DEPOSITO DE SUBMONOCAPAS DE Pt POR REEMPLAZO DE UNA MONOCAPA DE Cu SOBRE Au(111).	<u>Mariana I. Rojas</u> , María C. Giménez y Ezequiel P. M. Leiva.	Poster
B81	REDUCCIÓN DE RUIDO EN LA REACCIÓN DE ROESSLER	P.E. Bergero, I.M. Irurzun, <u>E.E. Mola</u> , M.C. Cordero y J.L. Vicente	Poster

B82	CAOS ESPACIOTEMPORAL INDUCIDO POR DEFECTOS EN LA REACCION $\text{NH}_3 + \text{NO}/\text{Pt}(100)$.	Irurzun I ¹ , Bergero P ¹ , Rafti M ¹ , Rendtorff N ¹ , Mola EE ¹ , Vicente JL ¹ , Imbihl R ²	Poster
B83	RETIRADO		
B84	ESPECTROSCOPIA RAMAN RESONANTE DE PELICULAS DE POLIELECTROLITO REDOX, $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Py}$ -POLIALIL-AMINA Y POLIVINILSULFONATO AUTOENSAMBLADAS CAPA-POR-CAPA SOBRE ORO.	C. Bonazzola, E.J. Calvo	Poster
B85	CARACTERIZACION DE LA TOPOGRAFIA ENERGETICA SUPERFICIAL A PARTIR DE MEDIDAS DE ADSORCION.	F. M. Bulnes, J. A. Zgrablich y A. J. Ramirez - Pastor	Poster
B86	ESTUDIO DEL REFORMADO SECO DE METANO SOBRE CATALIZADORES $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Y Pd/ZrO_2 .	Pablo Gastón Schulz ^a , Gloria Gonzalez ^b , Claudia Quincoces ^b y Carlos Gigola ^a	Poster
B87	ADSORCION DE ACIDO HUMICO SOBRE ELECTRODOS DE PLATA POLICRISTALINA.	S. Orsetti, V. Nadal, F. V. Molina y E. M. Andrade	Poster
B88	ADSORCIÓN DE PLOMO EN MONTMORILLONITA Y SU COMPLEJO CON ACIDO HUMICO.	P. Garcia, M. Baschini*, M. Schettino** y R.M. Torres Sánchez	Poster
B89	ADSORCION DE Cd^{++} Y HEDP SOBRE $\gamma\text{-AlOOH}$ Y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	María Cristina Zenobi, Lidia Hein y Elsa Rueda.	Poster
B90	MODELADO DE LA ADSORCIÓN DE ARSENIATO Y FOSFATO EN LA SUPERFICIE DE GOETITA	Juan Antelo†, Marcelo Avena†, Rocío López†, Sarah Fiol† y Florencio Arce†	Poster
B91	HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE GIRASOL	María B. Fernández, Daniel E. Damiani, Guillermo H. Crapiste	Poster
B92	ACTIVACION DE ELECTRODOS DE ALUMINIO EN PRESENCIA DE GALIO.	D.O. Flamini, S.B. Saidman y J.B. Bessone	Poster
B93	MECANISMOS DE ACTIVACIÓN PRODUCIDO POR INDIO SOBRE ANODOS DE ALUMINIO	D.O. Flamini, S.B. Saidman y J.B. Bessone.	Poster
B94	EL EFECTO ELECTRÓNICO DEL CARBONO Y DEL HIDRÓGENO EN LA ZONA DEL NÚCLEO DE UNA DISLOCACIÓN DE BORDE (111) EN Fe BCC.	S. Simonetti, M. E. Proncato, G. Brizuela, A. Juan.	Poster
B95	COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DEPÓSITOS AUTOCATALÍTICOS DE NÍQUEL	Pavioni O., Gaisch A. y Kessler T.	Poster
B96	PASIVIDAD DE SUPERFICIES DE Al MODIFICADAS POR DEPOSICION CATODICA. INFLUENCIA DE Ni Y Co.	A.G. Muñoz, F. A. Scodelaro, J.B. Bessone	Poster

B97	INTERFASES EN SUPERREDES DE $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (LSMO) / SrTiO_3 (STO).	<u>N. Haberkorn</u> , ^{1,2} <u>M. Sirena</u> , ² <u>J. Guimpel</u> , ² y <u>L. B. Steren</u> . ²	Poster
B98	FOTODISOLUCIÓN DE FERRITAS DE ZINC, COBALTO Y NÍQUEL EN PRESENCIA DE ÁCIDO OXÁLICO COMO SECUESTRANTE DE HUECOS.	<u>Luis A. GARCIA RODENAS</u> ¹ , <u>Elsa E. SILEO</u> ² , <u>Miguel A. BLESA</u> ^{1,3} y <u>Pedro J. MORANDO</u> ^{1,4}	Poster
B99	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y QUÍMICA DE NUEVOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS.	<u>Luisa Fernández Albanesi</u> ¹ ; <u>Julián Milano</u> ² ; <u>Daniel Vega</u> ² ; <u>Laura B. Steren</u> ^{1,3} .	Poster
B100	ADSORCIÓN DE H_2 (D ₂), CO Y CO ₂ SOBRE Ga_2O_3 .	<u>S. Collins</u> , <u>M. Baltanás</u> y <u>A. Bonivardi</u> .	Poster
B101	DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES ACIDO-BASE Y DE COMPLEJACIÓN EN LA INTERFAZ ACUOSA DE UNA SAPONITA FERRICA.	<u>L. I. Vico</u> y <u>S. G. Acebal</u> .	Poster
B102	ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LA ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE UNA SUPERFICIE DE MgO SIN DEFECTOS.	<u>H. Rodríguez</u> ⁽¹⁾ , <u>N. J. Castellani</u> ⁽²⁾ , <u>M. M. Branda</u> ⁽²⁾ , <u>P. G. Belelli</u> ⁽²⁾	Poster
B103	ADSORCIÓN DEL HERBICIDA GLIFOSATO SOBRE SUELOS ARGENTINOS.	<u>Romina C Pessagno</u> , <u>Rosa M. Torres Sanchez</u> [#] y <u>María dos Santos Afonso</u> .	Poster
B104	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL CRECIMIENTO DE ÓXIDOS FORMADOS SOBRE ALEACIONES DE ALUMINIO.	<u>S. Juanto</u> , <u>E. B. Castro</u> y <u>S. G. Real</u> .	Poster
B105	ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COBRE Y DE SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.	<u>G.R. Garda</u> , <u>G.F. Cabeza</u> , <u>R.M. Ferullo</u> y <u>N.J. Castellani</u> .	Poster
B106	ESTUDIO DE MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE TIOLES SOBRE Au(111) MEDIANTE AES, TPD, STM Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	<u>G. Benitez</u> , <u>C. Vericat</u> , <u>G. Andreasen</u> , <u>M. E. Vela</u> , <u>R. C. Salvarezza</u> .	Poster
B107	ESTUDIO POR STM Y ELECTROQUÍMICA DE DOMINIOS EN MEZCLAS DE TIOLES DE DISTINTO LARGO DE CADENA Y CON DISTINTO GRUPO TERMINAL.	<u>S. Tanco</u> , <u>F. Remes Lenicov</u> , <u>C. Vericat</u> , <u>G. Andreasen</u> , <u>M. E. Vela</u> , <u>R. C. Salvarezza</u> .	Poster
B108	ESTUDIO PARAMÉTRICO DE LA ADSORCIÓN DE TERBUTIL MERCAPTANO EN SUELOS.	<u>Andrea M. Eberhardt</u> , <u>Eduardo Lopez</u> , <u>Verónica Bucalá</u> y <u>Daniel E. Damiani</u>	Poster

B121	USO DE SEM-EDX PARA LA CARACTERIZACIÓN DE INTERFASES	María Julia Yañez, Silvia Barbosa, María Alicia Volpe	Poster
B122	INCREMENTO DE LA ADHESIÓN POLIPROPILENO - VIDRIO POR POLIMERIZACIÓN DIRECTA DE PP SOBRE VIDRIO	Luciana Gomez, Silvia Barbosa, María L. Ferreira, Daniel Damiani, Numa Capiati	Poster
B123	MODIFICACION DE LA INTERFASE PP/PS POR REACCION IN-SITU	Mónica Díaz, Silvia Barbosa, Numa Capiati	Poster
B124	MEZCLAS TERNARIAS DE POLÍMEROS COMERCIALES DE PE/PP/PS. EFECTO DEL AGREGADO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES SOBRE LA INTERFASE	Mónica Díaz, Silvia Barbosa, Numa Capiati	Poster
B125	DISPERSIÓN, ADSORCIÓN Y ENTRAMPAMIENTO DE MACROMOLÉCULAS EN MEDIOS POROSOS VÍTREOS	P. Piccirilli ⁽¹⁾ , E. Fontana, M. V. D'Angelo, S. Boeykens, C. Vázquez, N. Temprano.	Poster
B126	EFECTO DEL AZUFRE E HIDROGENO EN LA COHESION DE UN BORDE DE GRANO EN Fe	S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan	Poster

B 1
ORAL

**CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES DE COBALTO
EN Co Y PtCo FERRIERITAS USADAS EN RCS DE
NO CON CH₄**

Alicia V. Boix, Eduardo Lombardo y Eduardo E. Miró

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-
CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina**

E-mail: aboix@fiqus.unl.edu.ar

Los catalizadores Co y PtCoferrieritas, preparados por intercambio iónico, fueron caracterizados mediante diversas técnicas, tales como reducción a temperatura programada, DRX, XPS, y Laser-Raman. Se analizaron los cambios en las especies activas provocados por la temperatura de calcinación (Tc) y por la adición de 2% de SiO₂. Ambas variables son fundamentales en la preparación de catalizadores zeolíticos soportados en monolitos cerámicos usados industrialmente.

El sólido PtCoFer calcinado a 350°C fue más selectivo para la producción de N₂ comparado con el monometálico. Sin embargo al aumentar Tc a 550°C el catalizador perdió selectividad y solo resultó activo para la combustión de CH₄. Además se observó que la adición de SiO₂, utilizado como aglutinante en los monolitos, impide la desactivación del catalizador cuando se calcina a la temperatura más alta. Los perfiles de TPR de sólidos calcinados y usados en la reacción química resultaron muy diferentes. Los espectros de Laser-Raman mostraron las bandas características de Co₃O₄ en todos los sólidos que perdieron selectividad a N₂ luego de ser usado en la reacción química. Sin embargo en ninguna muestra se observó las reflexiones características de óxidos de cobalto. La selectividad a N₂ está asociada a la presencia de iones Co⁺² en íntimo contacto con partículas de Pt⁰ dentro de la estructura zeolítica. Este sistema complejo es fuertemente modificado por la Tc y la atmósfera de reacción, la adición de SiO₂ evita formación de partículas de óxido de cobalto que parecen ser las responsables de la pérdida de selectividad.

B 2
ORAL

**ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS SOBRE
DEFECTOS SUPERFICIALES.**

Cometto, F. P.¹; Paredes Olivera, P.²; Macagno, V. A.³; Patrino, E. M.⁴

**INFICQ, ^{1,2}Unidad de Matemática y Física y ^{3,4}Depto. de Fisicoquímica, Fac. de
Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (5000);**

e-mail: fcometto@mail.fcq.unc.edu.ar.

Las superficies monocristalinas presentan terrazas amplias, rodeadas por defectos tales como escalones y huecos. Estos defectos presentan sitios superficiales de alta energía potencial para la adsorción. En el presente trabajo se realiza un estudio teórico comparativo de los distintos sitios reactivos en una superficie irregular mediante la adsorción de moléculas orgánicas que tienen la capacidad de formar monocapas autoensambladas, utilizando métodos mecánico cuánticos. Se discuten la caracterización del enlace adsorbato/metal determinando energías y geometrías de enlace, los sitios superficiales de adsorción, la superficie de energía potencial y los procesos de transferencia de carga.

Defectos superficiales tales como huecos y escalones fueron simulados mediante conglomerados metálicos de distinto tamaño. Los cálculos se realizaron usando el formalismo de Funcional de Densidad, con el programa ADF (Amsterdam Density Functional). Este programa utiliza orbitales de tipo Slater para representar los orbitales moleculares. Las ecuaciones de un electrón de Kohn-Sham son implementadas en la aproximación de gradientes locales (LDA) en la forma de Vosko-Will-Nusair. Las correcciones por gradientes no locales (GGA) se incluyen en forma autoconsistente utilizando los funcionales de Becke88 y Perdew86. Los efectos relativísticos en los carozos atómicos son tenidos en cuenta para átomos pesados tales como oro en forma autoconsistente utilizando el método ZORA (Zero Order Regular Approximation).

B 3
ORAL

**PROPIEDADES SUPERFICIALES DE DOS HIDRÓXIDOS
DOBLES LAMINARES CON ESTRUCTURA TIPO
HIDROTALCITA (LDH).**

Ricardo Rojas Delgado*, Marcelo J. Avena y Carlos P. De Pauli
INFIQC, Dpto. Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Universidad
Nacional de Córdoba. Pab. Argentina, Ala 1, Cdad. Universitaria. 5000 Córdoba.
e-mail: rrojas@fisquim.fcq.unc.edu.ar

Las importantes aplicaciones de las arcillas intercambiadoras de iones (adsorción de contaminantes, catálisis, etc.), han llevado a un aumento exponencial en la investigación sobre este tipo de compuestos, especialmente las arcillas catiónicas. Las propiedades de las arcillas aniónicas están menos estudiadas. Dentro de las arcillas aniónicas las más importantes son los LDHs.

En el trabajo se presentan propiedades superficiales de dos LDHs: una con cationes Zn y Cr en las láminas y cloruro en la interlámina y otra con cationes Mg y Al en la lámina y carbonato en la interlámina. Se realizaron estudios previos mediante análisis químico, análisis térmico, espectroscopia infrarroja y se confirmó la estructura mediante difracción de rayos X. Las propiedades superficiales se estudiaron mediante estudios de adsorción e intercambio con un anión orgánico, movilidad electroforética, y consumo de OH⁻ en distintas condiciones experimentales.

Los LDHs tienen distinta carga superficial (ZnCr positiva; MgAl negativa), afectando a la adsorción de aniones y a la protonación-deprotonación de los grupos hidroxilo superficiales.

B 4
ORAL

**CARACTERIZACION SUPERFICIAL DE
CATALIZADORES BaCoK/CeO₂ EMPLEADOS EN LA
COMBUSTION CATALITICA DE HOLLIN**

D. Vargas Cesar*, C.A. Perez*, M. Schmal* y L. Cornaglia[#]
*NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
[#]INCAPE (FIQ, UNL-CONICET) Santiago del Estero 2829 (3000), Santa Fe
E-mail: lmcornag@figus.unl.edu.ar

Los catalizadores de Co y K soportados sobre óxido de cerio son activos para la combustión catalítica de hollín. El efecto del agregado de Ba se estudió con el objetivo de promover la interacción del sólido con NO₂, combinando una trampa catalítica de NO_x con la combustión de particulado de carbón. En un trabajo anterior se encontró que los sólidos que contienen solamente Ba y K soportados sobre cerio son efectivos en la adsorción de NO_x. El objetivo de este trabajo es caracterizar las especies superficiales presentes después del quemado de hollín y estudiar la interacción de los sólidos con NO+O₂ a través del empleo de las técnicas XPS y FTIR. Para ello se realizaron experiencias in situ de combustión de hollín y tratamientos con NO+O₂ en la cámara de reacción conectada al instrumento de XPS. Para el catalizador Ba/CeO₂, la relación superficial C_{hollin}/Ce disminuyó después del tratamiento en O₂ a 400 °C. Sin embargo, en el caso de los catalizadores con K, no se observa la presencia de carbón en la superficie después del tratamiento. Esto es coincidente con la mayor actividad de estos sólidos. Los resultados para el sólido Ba/CeO₂ de la adsorción de NO₂ muestran la presencia de carbonatos superficiales que se mantienen aún después de la desorción, formándose además especies nitrato y nitrito estables. En el catalizador CoBaK/CeO₂ se detectaron especies superficiales de nitrógeno provenientes del nitrato de Co empleado en la preparación de estos catalizadores. Estas especies aumentan después del tratamiento con NO+O₂, sin embargo la relación superficial disminuye después de la desorción, indicando una menor estabilidad de las mismas.

B 5
ORAL

**CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE UN
CARBÓN ACTIVO MEDIANTE ISOTERMAS DE
ADSORCIÓN DE FENOL Y SIMULACIONES
MONTE CARLO**

A. Espósito²; J. Raffaelli²; L. Fassino²; H.S. Odetti²; E.J. Bottani¹

¹INIFTA - CC 16 Suc. 4 (1900) La Plata. ²FBCB-UNL, Santa Fe

e-mail: ebottani@inifta.unlp.edu.ar

Esta comunicación es la continuación de trabajos referidos a la adsorción de fenol sobre carbones activados en fase líquida y la simulación Monte Carlo del sistema. En este caso se analizan las isotermas experimentales mediante el uso de distintos modelos de isotermas. El resultado indica que se puede extraer poca información de los mismos pues las isotermas son ajustadas por modelos muy disímiles en cuanto a sus hipótesis. Entre los modelos ensayados se pueden mencionar: Langmuir, Freundlich, Prausnitz, Redlich-Peterson y BET.

Como alternativa se calcula la función de distribución de energía de adsorción utilizando un método de regularización para resolver la ecuación integral de adsorción. Las distribuciones obtenidas se comparan con resultados obtenidos de simulaciones, lográndose buen acuerdo. Los sólidos modelo empleados, que ya han sido utilizados para calcular las isotermas de adsorción, presentan distribuciones de energías de adsorción similares a las que resultan de la isoterma experimental y se pueden emplear para caracterizar el sólido real. Estos resultados sirven como validación de los modelos implícitos en las simulaciones numéricas.

B 6 RETIRADO

B 7
ORAL

MEZCLAS ACUOSAS DE OLEATO DE SODIO Y DEHIDROCOLATO DE SODIO A BAJA CONCENTRACION

Paula Messina, Marcela A. Morini, Pablo C. Schulz
Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur
Avda. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca.

E-mail: pschulz@criba.edu.ar

Hemos estudiado el sistema formado por oleato de sodio (NaOL) y dehidrocolato de sodio (NaDHC) en agua, para ver si las características estructurales de ambos surfactantes (doble enlace en la mitad de la molécula del oleato, grupo no polar rígido en el dehidrocolato) afectan la estructura de las micelas y de la capa adsorbida en la interfase aire-solución. La interacción intramicelar es atractiva, con una composición preferencial de aproximadamente 1:1 en todas las proporciones de ambos surfactantes en las mezclas, lo que se atribuye a un eficaz cubrimiento de la parte no polar de las micelas por grupos carbonilo del NaDHC sumado al doble enlace central en el NaOL. La capa de Stern es más compacta que en las micelas de ambos surfactantes puros, indicando que los grupos $-\text{COO}^-$ del NaOL se deben situar en la misma zona en que lo hacen los del NaDHC. La interacción NaOL-NaDHC en la capa adsorbida en la interfase aire-solución es repulsiva, lo que se atribuye a que en las interfases de las soluciones de componentes puros, las moléculas de oleato tienen en contacto con el agua tanto los grupos polares como los dobles enlaces, y las de dehidrocolato están acostadas de modo que sus tres grupos carbonilo también estén en contacto con el agua. En cambio, salvo en los sistemas más ricos en NaOL, el apeñuscamiento en la interfase es tal que los dos tipos de moléculas deben alejar del agua, al menos parcialmente, parte de sus grupos polares más débiles (carbonilo y doble enlace). Tanto en la pseudofase micelar como en la monocapa en la interfase aire-solución, la interacción entre ambos surfactantes es no ideal, y este comportamiento es debido a factores estructurales en la parte no polar de las moléculas, puesto que los grupos polares son iguales.

B 8
ORAL

MICROESTRUCTURA Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO_2

Mauricio E. Calvo, Ma Dolores Pérez, Roberto J. Candal y Sara A. Bilmes

INQUIMAE-DQIAQF, FCEN-UBA; Ciudad Universitaria, Pab. II, 1428-Buenos Aires mcalvo@qi.fcen.uba.ar

El TiO_2 soportado en forma de películas presenta una actividad fotocatalítica en fase acuosa considerablemente menor que cuando se encuentra en suspensiones debido a la menor superficie expuesta a la solución y al cambio de las condiciones difusionales.

En este trabajo se propone superar esta desventaja aumentando la eficiencia cuántica del proceso por medio de la aplicación de un potencial externo y controlando las variables del sólido a partir de las condiciones de síntesis.

Las películas se prepararon a partir de soles de TiO_2 por *spin-coating*, sobre vidrio borosilicato o sobre ITO, con posterior tratamiento térmico. Los soles se prepararon empleando isopropóxido de titanio como precursor. En exceso de agua se obtienen soles particulados mientras que, por hidrólisis y condensación con cantidades subestequiométricas de agua se forman soles poliméricos. Se incorporaron modificadores para dirigir la síntesis hacia la obtención de diferentes fases cristalinas y estructuras más o menos compactas. Se determinó la estructura, morfología, espesor y propiedades ópticas de las películas por DRX, SEM, AFM y elipsometría. Se analizó la respuesta electroquímica y fotoelectroquímica de los distintos sistemas así como la actividad fotocatalítica para la degradación de ácido salicílico.

Las películas sintetizadas a partir de soles poliméricos presentan mayor fotocorriente y actividad fotocatalítica. A partir de los resultados obtenidos para los diferentes sistemas, se discute la dependencia de la actividad fotoelectrocatalítica con las variables del sólido: densidad de defectos, área superficial y cristalinidad.

B 9
ORAL**MOVIMIENTO DE AGUA POR SURFACTANTES EN SISTEMAS NO SATURADOS: INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA****R.M. Torres Sánchez, V. Taus y A.M. Celeda*****CETMIC. Centenario y 506 CC49 (1896) Gonnet .e-mail: rosats@netverk.com.ar*****SEGEMAR-INTEMIN. Pque. Tecnológico Miguelete. CC 327 (1650) San Martín.**

Estudios anteriores en sistemas coloidales no saturados, demostraron que la aplicación de surfactante a una parte del sistema, produce un movimiento de agua desde la parte que contiene el surfactante hacia la parte libre del mismo. El surfactante causa una diferencia en la presión capilar dentro del sistema y el agua se mueve para restablecer el equilibrio. Existe una cantidad máxima de agua movida, para cada sistema a determinada cantidad de agua inicial, que a está influenciada por la superficie, el tamaño de partícula y el tipo de poro que desarrolla el sistema sólido. En este trabajo se estudió la influencia del tipo de estructura cristalina de un mismo sistema sobre el movimiento de agua generado por surfactantes. Se utilizaron muestras de CO_3Ca natural (calcita), precipitado y $(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$. Se observaron las muestras por microscopía electrónica, determinándose las formas cristalinas. El surfactante fue 1-tetradecanol. Para todas las muestras se determinó el tamaño de partícula (d_{50}) y la superficie específica. Se analizó el porcentaje de especie polimorfa de CO_3Ca (aragonita-calcita) y de CO_3Mg , por difracción de rayos X, en cada una de las muestras utilizando análisis de Rietveld. Se determinó el porcentaje de agua inicial, donde se produce el máximo de agua movida al pH natural de cada muestra. Los resultados del movimiento de agua obtenidos indicaron la importancia del tipo y contenido de especies polimorfas, la superficie específica y el tamaño de partícula. En particular, las muestras con igual contenido en calcita, de distinta forma cristalina (romboédrica y escalenoédrica), con similares valores de superficie mostraron una gran diferencia en los valores de agua máxima movida y los porcentajes de agua inicial para el máximo de agua movida.

B 10
ORAL**SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE NANO-DISTANCIAS ENTRE UNA PUNTA DE STM Y UN SUSTRATO**

Claudio F. Narambuena, Mario G. Del Pópolo y Ezequiel P. M. Leiva
INFQC. Unidad de Matemática y Física, Fac. de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba.(C.P. 5000) Córdoba, Argentina.
E-MAIL: claudionarambuena@hotmail.com

De acuerdo a recientes estudios experimentales mediante técnicas de Microscopía de Efecto Túnel, la nanodistancia (D) entre una punta y un sustrato, varía en forma discreta a medida que se lleva a cabo la deposición o disolución de cobre. En este trabajo empleamos métodos computacionales para estudiar teóricamente algunos aspectos geométricos de la deposición y disolución electroquímica de cobre sobre una punta de microscopio de efecto túnel (STM). El electrodo donde se lleva a cabo la disolución de átomos de cobre es aproximado por un conglomerado aislado (con estructuras fcc) y la superficie del sustrato es aproximada por un plano. La simulación se lleva a cabo en una primera aproximación por un modelo computacional muy simple (guiado solamente por consideraciones energéticas) y el método del átomo embebido. Con este modelo el sistema está impedido para que sucedan reconfiguraciones atómicas. Se encuentra que el ancho D entre la punta del STM y la superficie del sustrato varía en forma discreta a medida que la disolución o deposición progresan. Además se obtiene una distribución de incrementos ΔD con valores más frecuentes en el intervalo 0.1 -0.4 Angstrom. Esto se aproxima bien a los resultados de mediciones experimentales. En una segunda aproximación se utiliza el método de Monte Carlo para comparar los resultados anteriores con un sistema, donde se suma la posibilidad de que ocurran reconfiguraciones atómicas. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los resultados originados con el modelo geométrico más simple.

B11
ORAL**CATALIZADORES MULTIMETALICOS SOPORTADOS:
DESHIDROGENACION DE ISOBUTANO****Vera Cambursano, Marcos Matus, Carlos Querini****INCAPE.Fac. Ing. Química.UNL Sanitago del Estero 2654.(3000) Santa Fe
e-mail: querini@figus.unl.edu.ar**

Se estudia la deshidrogenación de isobutano utilizando catalizadores multimetálicos soportados, basados en platino. El platino es activo para esta reacción, pero se desactiva rápidamente. La adición de estaño mejora notablemente la estabilidad, produciendo dos efectos: electrónico y geométrico. El primero se manifiesta por un efecto dador de electrones que disminuye la fuerza de adsorción de las olefinas y disminuye por tanto la velocidad de formación de coque. El efecto geométrico produce un efecto de división de los arreglos de átomos de platino, lo que también conduce a menor velocidad de coqueo. Durante la reacción se observa una lenta desactivación, que no puede recuperarse por eliminación de los residuos carbonosos por oxidación. Se ha propuesto que esto se debe a un enriquecimiento superficial del estaño en la fase metálica. Los catalizadores de platino promovidos con indio, presentan un comportamiento diferente en actividad y estabilidad, comparados con los de platino-estaño. Por este motivo se estudian en este trabajo, los catalizadores trimetálicos conteniendo platino, estaño e indio. Como soporte se utiliza sílice. El contenido de Pt se mantuvo constante en 1%, y se varió el contenido de los otros dos metales. Las determinaciones de actividad se realizaron a presión atmosférica, y se utilizó como alimentación isobutano puro o bien hidrógeno e isobutano. Se estudió el efecto de la temperatura de reducción. El contenido de coque se determina por una técnica de oxidación a temperatura programada de alta sensibilidad. Los catalizadores trimetálicos se caracterizaron por reducción a temperatura programada, y quimisorción de hidrógeno y de monóxido de carbono. Los catalizadores trimetálicos de mejor comportamiento, no son superiores a los bimetálicos basados en Sn.

B 12
ORAL**ISOTERMAS DE SORCIÓN MULTICAPA:
DESCRIPCIÓN Y TRATAMIENTO TERMODINÁMICO
ALTERNATIVO****Ernesto O. Timmermann****Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires,
(1042) Buenos Aires, y Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO, exPRINSO),
CITEFA-CONICET, Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires,
Argentina****e-mail: etimmer@citefa.gov.ar**

Para isotermas de sorción multicapa tipo BET (Brunauer-Emmett-Teller) se presenta la formulación termodinámica tanto para la deducción de estas isotermas como para la descripción y el tratamiento de estos equilibrios bifásicos gas-sólido, como alternativa a las formulaciones ya clásicas via cinética química y via mecánico-estadística. Así se deducen las isotermas de Langmuir (1918), de BET (1938), de GAB (Guggenheim (1966)-Andersen (1946) -de Boer (1953)), de tres etapas (t.s.s.) (Timmermann, 1989) así como las correspondientes isotermas restringidas (que presentan saturación para el sorbato líquido puro) para las tres últimas. Se analiza el sentido físico y el alcance de las restricciones que significan las aproximaciones usadas; se observa que las mismas valen tanto para sorción de superficie como de volumen y que la desviación termodinámica de la idealidad es de las especies (complejos de sorción) formadas, que no interactúan entre sí. Se pueden expresar así los coeficientes de actividad del sorbato (escala racional) en función de estas isotermas, que presentan ciertas peculiaridades. Se discuten datos de sorción gas-sólido y sorción de agua por proteínas, resinas y polielectrolitos, electrolitos y por alimentos y sus sustancias constitutivas. Para sistemas de sorción con estado de saturación la isoterma restringida de tres etapas (t.s.s.r.) representa los datos en todo el rango de sorción.

B 13
ORAL

**ASPECTOS DE LA DEGRADACIÓN DE Hg^{II}
POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOBRE TiO₂**

Marta I. Litter¹, Silvia G. Botta¹, Ana G. Leyva² y Diana J. Rodríguez¹

**Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650 Buenos Aires,
Argentina ¹Unidad de Actividad Química, ²Unidad de Actividad Física**

E-mail: litter@cnea.gov.ar

El mercurio (II) es un componente frecuente de aguas de desecho industriales, altamente tóxico e incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la US EPA con un límite de disposición de 200 ppb. La fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y otros semiconductores es efectiva para la transformación de Hg^{II}, pero los resultados han sido controvertidos en cuanto a los productos de reacción y el comportamiento cinético. El principal interés de este trabajo es estudio del efecto de las variables de reacción, la naturaleza del contraión de la sal mercuríca y el depósito formado sobre el fotocatalizador, anteriormente ignorado en los trabajos publicados sobre el tema. Se partió de soluciones acuosas de Hg(NO₃), Hg(ClO₄)₂ y HgCl₂ a diferentes pH (3, 7 y 11) en presencia y ausencia de O₂ y se irradió a 366 nm en presencia de TiO₂ en suspensión. El grado de conversión de Hg^{II} luego de una hora de irradiación y las eficiencias cuánticas iniciales calculadas resultaron dependientes de la sal mercuríca utilizada en cada caso y de las condiciones iniciales. La mayor transformación se produjo a pH 11 para todas las sales empleadas. Para el HgCl₂, se observó un comportamiento diferencial. Se verificó inhibición O₂ a pH ácido o neutro, pero no a pH básico. Cuando los porcentajes de conversión superaron el 50%, se observaron visualmente depósitos grises sólidos sobre el catalizador, identificados como Hg^{II}, HgO o Hg₂Cl₂. No puede definirse un único perfil cinético, ya que éste se relaciona directamente con la naturaleza de la sal mercuríca, las condiciones experimentales y el tipo de depósito obtenido.

B 14 RETIRADO

B 15
ORAL

ESTRUCTURA DE LA FASE ADSORBIDA DE SO₂ SOBRE GRAFITO

E.A. Fertitta; J.L. Llanos; E.S. Flores; E.J. Bottani
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)
CC 16 Suc. 4 (1900) La Plata
e-mail: ebottani@inifta.unlp.edu.ar

En esta comunicación se presenta una caracterización completa de la estructura de la fase adsorbida de SO₂ sobre el plano basal del grafito. El estudio se realizó mediante simulaciones Monte Carlo del sistema e isotermas experimentales obtenidas en nuestro laboratorio.

Los modelos empleados para realizar las simulaciones han sido validados mediante comparación con resultados experimentales. La fase adsorbida muestra un ordenamiento regular de la posición de los átomos de S sobre la superficie del grafito ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ R30°). La celda unidad tiene aproximadamente el doble de tamaño que la del grafito. No hay signos de orden en la orientación del adsorbato con respecto a la superficie y la estructura parece estar determinada por las interacciones gas – gas. La caracterización de la fase adsorbida se completa mediante el análisis de configuraciones individuales obtenidas durante las simulaciones.

B 16
ORAL

MODELOS PARA EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE PLATA SOBRE Au(100) MEDIANTE EL MÉTODO DE MONTE CARLO DINÁMICO.

María C. Giménez, Mario G. Del Pópolo y Ezequiel P. M. Leiva
INFQC. Unidad de Matemática y Física, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad
Nacional de Córdoba.(C.P.5000) Córdoba, Argentina.
e-mail: cecilia@umf.fcq.unc.edu.ar

Se analizan aspectos estructurales y cinéticos de la deposición metálica irreversible bajo condiciones potenciales por medio de simulaciones de Monte Carlo dinámico, utilizando el método del átomo embebido para calcular las energías. Se utiliza un modelo reticular y la difusión de átomos en la superficie se realiza en base a la teoría de las velocidades absolutas, teniendo en cuenta los diferentes entornos (presencia de otros átomos en sitios vecinos). La deposición de los adátomos se simula en base a tres modelos diferentes. El modelo A considera la deposición de los átomos sobre cualquier sitio libre en la superficie, con una probabilidad fija, independiente del entorno. El modelo B considera que los átomos sólo pueden adsorberse en aquellos sitios que no contienen átomos en sus sitios vecinos. El modelo C permite la adsorción de átomos en cualquier sitio desocupado, pero la probabilidad de ingreso es mayor en aquellos sitios que presentan al menos un átomo como primer vecino. Se observa que la relación entre el grado de cubrimiento y el tiempo se ajusta a una forma funcional de tipo $\theta = 1 - \exp(-\beta t^\alpha)$, donde α y β son parámetros. Sugerimos que el valor del parámetro α puede ser empleado para distinguir experimentalmente entre los tres casos. Para el modelo A, $\alpha = 1$, para el modelo B, $\alpha < 1$ y para el modelo C, $\alpha > 1$.

B 17
ORAL

**SIMULACIÓN DE LA FABRICACIÓN Y ESTABILIDAD DE
NANOESTRUCTURAS GENERADAS
ELECTROQUÍMICAMENTE**

M. G. Del Pópolo, E. P. M. Leiva

**Unidad de Matemática y Física, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba
Ciudad Universitaria
e-mail: eleiva@fcq.unc.edu.ar**

La deposición de metal inducida por una punta electroquímica es un procedimiento novedoso empleado dentro de la nanoestructuración electroquímica, por medio de la cual la superficie de un electrodo monocristalino es decorado con pequeños conglomerados. La rutina experimental tiene tres etapas: deposición de átomos sobre una punta de STM, aproximación de la punta a la superficie del sustrato, y posterior retracción de la punta, donde un cuello atómico conector se rompe dejando un pequeño conglomerado metálico sobre la superficie. La automatización de esta técnica ha hecho posible el uso de estos conglomerados como unidades fundamentales en el diseño de complejas estructuras superficiales.

En este trabajo nosotros presentamos resultados obtenidos por simulaciones computacionales en las cuales el proceso de nanoestructuración por punta de STM es simulado. Esto permite estudiar el mecanismo físico que lleva a la formación de los conglomerados, como asimismo analizar la estabilidad electroquímica de estos conglomerados ante la disolución anódica. Los sistemas estudiados consideran la formación de conglomerados de Cu, Pd, Ag sobre Au(111) y de Cu sobre Ag(111). Nuestros resultados sugieren que un cierto grado de aleación del metal depositado con la superficie puede incrementar la estabilidad de los conglomerados formados.

B 18
ORAL

**ESTUDIO TEÓRICO DE ADSORCIÓN DE
ALCANOTIOLES SOBRE SUPERFICIES DE Cu(111) y
Cu(100). SIMULACIÓN DE IMÁGENES DE STM.**

A. FERRAL, P. PAREDES OLIVERA, V. A. MACAGNO, y E. M. PATRITO

**^aINFIQC, ^aDepartamento de Físicoquímica, ^bUnidad de Matemática y Física,
Facultad de Ciencias Químicas, U.N.C. CP 5000, Córdoba, Argentina.**

E-mail: anabella@fisquim.fcq.unc.edu.ar

El descubrimiento en 1983 de la formación de monocapas autoensambladas de dialquildisulfuros y alcanotioles sobre metales abrió una nueva rama en el área de ciencias de superficie. Estos sistemas son excelentes para el estudio básico de procesos interfaciales, relación estructura/propiedad y al mismo tiempo para la fabricación de sensores y capas protectoras. Los cálculos ab-initio proveen la comprensión básica del proceso de quimiadsorción, el enlace superficie-adsorbato y la estructura de las monocapas formadas.

En este trabajo se utilizó la teoría de funcional de densidad para investigar la adsorción de los radicales SCH_3 , SCH_2CH_3 y $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ sobre superficies monocristalinas de Cu(111) y Cu(100). Los cálculos fueron realizados con el programa CRYSTAL98 que considera la naturaleza semi-infinita del sistema resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham bajo condiciones periódicas de contorno. Las energías de adsorción son alrededor de 15 kcal mol^{-1} más grandes en la superficie (100) lo que podría explicar observaciones experimentales que indican que el Cu(111) se reconstruye hacia una superficie pseudo (100) en presencia de estas moléculas. Se concluyó que el enlace S-Sup es de carácter covalente polar y se determinaron los orbitales atómicos involucrados. Se simularon las imágenes de STM de estos sistemas mediante la aproximación de Tersoff-Hamann y se determinaron las contribuciones topográficas y electrónicas a las mismas.

B 19
ORAL

**MEMBRANAS COMPUESTAS DE PALADIO
SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE
ELECTROLESS PLATING**

David Yepes, Silvia Irusta, Laura Cornaglia y Eduardo Lombardo
FIQ-UNL, INCAPE, Santiago del estero 2829. 3000 Santa Fe.
E-mail: dyepes@fiquis.unl.edu.ar

Las membranas compuestas de paladio aparecen como una alternativa para los procesos de separación y purificación de hidrogeno proveniente de corrientes gaseosas de reacciones. Esto es debido a que el Pd posee selectividad infinita a H_2 . El objetivo de este trabajo es depositar Pd sobre soportes porosos por el método de electroless plating. Se prepararon membranas compuestas de Pd utilizando el método de electroless plating sobre soportes tubulares cerámicos de $\gamma-Al_2O_3$ soportada sobre $\alpha-Al_2O_3$. Previamente a la deposición de Pd se efectuó una adecuación, limpieza y activación del soporte. El proceso de electroless Pd plating es una reacción auto catalítica donde se reduce Pd^{2+} a Pd^0 teniendo como agente reductor a la hidracina, que es el agente controlante de la reacción de deposición de Pd. También se controló la microestructura de película depositada acoplando el proceso de osmosis durante la deposición de Pd usando soluciones de sacarosa o NaCl. Las membranas y los soportes se caracterizaron por SEM, XPS, DRX, espectroscopía Auger y se sometieron a ciclos térmicos, templado y medidas de permeabilidad usando He y/o H_2 a diferentes temperaturas. Las películas de Pd obtenidas presentaron espesores de 10-20 μm con tamaño de granos de 2-3 μm . El templado y la osmosis mejoraron la microestructura de las películas formadas. Las muestras mostraron ser estables por 4 o 5 ciclos térmicos cuando fueron sintetizadas por el método convencional. El mejoramiento de la microestructura del paladio depositado representa una mejora en la resistencia mecánica y térmica de las películas de paladio.

B 20
ORAL

**ROL DEL LANTANO EN CATALIZADORES
EQUILIBRADOS DE VANADIO-FÓSFORO-OXÍGENO**

Carlos Carrara, Silvia Irusta, Laura Cornaglia y Eduardo Lombardo
INCAPE (FIQ, UNL-CONICET) Santiago del Estero 2829 (3000), Santa Fe
E-mail: lmcornag@fiquis.unl.edu.ar

Los óxidos Vanadio-Fósforo-Oxígeno son aún hoy, el único ejemplo de catalizadores empleados industrialmente para la oxidación parcial de un alcano. En este trabajo se estudió el efecto del agregado de lantano a los óxidos VPO usados en la oxidación de n-butano a anhídrido maleico. Se prepararon catalizadores con diferentes contenido de La, el catión se agregó mediante impregnación de la fase precursora empleando acetato de lantano. Los resultados de la evaluación catalítica mostraron que los sólidos equilibrados (más de 500 horas en condiciones de reacción) promovidos con La poseen buenos rendimientos a anhídrido maleico en condiciones de reacción equivalentes a las usadas industrialmente. A una temperatura de 693 K y un GHSV=2500 h^{-1} , el agregado de lantano produjo un aumento de 60% en el rendimiento con respecto al obtenido con el sólido sin promover. Por otra parte, los datos de rendimiento se compararon sobre la base de un modelo cinético simple para la oxidación de n-butano, que propone un esquema de reacción de reacciones de pseudo primer orden. Este esquema cinético simplificado, propuesto por Hutchings y Higgins, permite determinar el rendimiento catalítico relativo de los catalizadores promovidos con La. Los catalizadores se caracterizaron mediante el uso de las técnicas Difracción de rayos-X (DRX), y espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier. No se observaron evidencias de fases separadas de lantano en los catalizadores sometidos al tratamiento de activación, mediante el empleo de DRX. La presencia de fases de V(V) se analizó mediante espectroscopía Raman.

B 21

**ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES
DTAB - CARBOXIMETIL CELULOSA
CON SONDAS FOTOFÍSICAS**

M.C. Marchi¹, S.A. Bilmes¹, B. Ginzberg²

**¹DQIAyQF-INQUIMAE-FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria,
Pab. II, (C1428EHA) Buenos Aires.**

**² FIUBA, Paseo Colón 850, Buenos Aires, Argentina,
e-mail: bginzbe@fi.uba.ar**

El estudio de las interacciones entre polímeros y surfactantes en solución acuosa se encuentra en desarrollo por sus múltiples aplicaciones industriales y por el interés que despiertan los fenómenos de agregación y la formación de estructuras intermoleculares complejas.

Cuando se mezclan polímeros y surfactantes se observa que algunas de las propiedades individuales de estas sustancias cambian significativamente. Estas modificaciones pueden alterar el procesamiento de materiales que se utilizan en recuperación de petróleo, detergencia y pinturas.

En este trabajo se analizan las interacciones bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB) y carboximetilcelulosa por espectroscopia de absorción, de emisión y por anisotropía de fluorescencia de sondas fotofísicas (pireno, prodan).

Los resultados obtenidos indican que la presencia del polisacárido induce la agregación del surfactante y que la concentración de agregación crítica es significativamente menor que la concentración micelar crítica.

B 22

**ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES
CATALITICAS DE NANOCLUSTERS Pt/Fe.**

M.B.Lopez

**CIFTA, Centro de Investigaciones Físico-Químicas, Teóricas y Aplicadas,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300
(4700), Catamarca, Argentina
Email: mblopez@fcasuser.unca.edu.ar**

En la actualidad se diseñan materiales metálicos catalíticos cuyas características están relacionadas a su mejor rendimiento en función del agregado de otro metal, es decir son sistemas bimetalicos o aleaciones con características propias de sistemas nanoestructurados.

Este trabajo tiene como objetivo analizar, mediante técnicas de cálculo semiempíricas y de primeros principios, las propiedades catalíticas de nanoclusters de Pt y Pt/Fe en función de su interacción con centros reactivos orgánicos insaturados.

Los agregados metálicos fueron modelados a partir de una estructura cubo-octahédrica de 13 átomos y una octahédrica truncada de 201 átomos. La interacción de la superficie se realizó frente a grupos funcionales orgánicos insaturados, tales como, anillo fenilico, unión doble de Carbono-carbono y unión doble carbono-oxígeno.

Nuestros resultados indican que los nanoclusters Pt/Fe son más efectivos que los Pt como catalizadores una de las razones de la mayor actividad está relacionada con la alteración en la distribución de cargas de los átomos de Pt ante la presencia de Fe en los nanoclusters de Pt/Fe.

B 23

INFLUENCIA DEL PRECURSOR EN LA GÉNESIS DE LAS ESPECIES MOLIBDENO SOPORTADAS EN ALÚMINA

Florencia Calaza, Manuel Gomez, Maria Cristina Abello

INTEQUI, Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina

E-mail: cabello@unsl.edu.ar

En el presente trabajo se estudia la influencia del precursor en la génesis de las especies superficiales en catalizadores a base de Mo soportado en γ -Al₂O₃.

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación por inmersión a partir de una solución de heptamolibdato de amonio o de acetato de molibdeno. La suspensión conteniendo γ -Al₂O₃ y la solución impregnante fue agitada durante 1 h a temperatura ambiente y luego el solvente fue eliminado en un rotavapor. Los sólidos fueron secados a 373 K y finalmente, calcinados en aire a 873 K durante 5 h. La carga de Mo fue 15 % en MoO₃, valor cercano al cubrimiento teórico en monocapa. Los resultados de caracterización no revelan cambios significativos como consecuencia del empleo de diferentes precursores. Así, por ejemplo, las superficies específicas BET son similares, del orden de 145 m² g⁻¹. Los DRX exhiben los picos característicos de la γ -Al₂O₃ aunque no se puede descartar la presencia de pequeños cristallitos de MoO₃ y/o Al₂(MoO₄)₃. Por SEM no se observan cambios en la textura la cual es similar a la del soporte desnudo, con una composición muy homogénea siendo la relación MoO₃/Al₂O₃ dada por EDAX de 15-85 %. Los perfiles RTP son similares presentando dos bandas de consumo de H₂ bien definidas y un pequeño hombro a ~ 875 K.

B 24

CICLOS DE REACCIÓN-REGENERACIÓN EN CATALIZADORES DE PtSn SOPORTADOS SOBRE DIFERENTES MATERIALES

S. Bocanegra, O. Scelza, S. de Miguel

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Litoral - CONICET

Santiago del estero 2654 - Santa Fe - C.P. 3000

E-mail: sdmiguel@fiquis.unl.edu.ar

En este trabajo se estudia cómo varían las propiedades catalíticas de catalizadores de PtSn soportados a lo largo de cinco ciclos de reacción-regeneración, cada uno de los cuales dura 6 horas. Los soportes que se usaron fueron Al₂O₃, ZnAl₂O₄ y MgAl₂O₄. El contenido de Pt y Sn de los catalizadores es de 0,3 %. La reacción en estudio es la deshidrogenación de n-butano en un reactor continuo a 530 °C. La regeneración se lleva a cabo a 500 °C con una mezcla de O₂(5 % v/v)/N₂.

Los resultados obtenidos de conversión y selectividad a butenos a lo largo de los sucesivos ciclos de reacción-oxidación, indican que los catalizadores soportados en ZnAl₂O₄ y MgAl₂O₄ presentan una alta estabilidad catalítica, ya que sus valores de actividad y selectividad varían muy poco a lo largo de los ciclos. En cambio la variación de conversión y selectividad para el catalizador soportado en Al₂O₃, presenta una marcada caída de conversión y una disminución de la selectividad a butenos a través de los ciclos continuados de reacción-regeneración.

B25

**CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS SOBRE
DIFERENTES MATERIALES CARBONOSOS PARA
HIDROGENACIÓN DE CITRAL**

J. Vilella, S. R. de Miguel, O. A. Scelza.

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. (INCAPE)-FIQ-UNL-
CONICET -Santiago del Estero 2654. (3000) Santa Fe.
oascalza@figus.unl.edu.ar**

Resumen

Se estudió la hidrogenación de citral sobre catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre gránulos y fieltros de carbón activado. Los soportes se purificaron mediante tratamientos sucesivos con soluciones acuosas al 10% de HCl, HNO₃ y HF, seguido por un tratamiento térmico con pasaje de H₂. Los soportes purificados se denominaron C-P y FCA-P. Los catalizadores monometálicos de Pt (5%) se prepararon por impregnación con solución acuosa de H₂PtCl₆. Los catalizadores bimetálicos se prepararon por impregnación sucesiva del monometálico correspondiente con solución clorhídrica de SnCl₂. Los contenidos de Sn para los catalizadores soportados en C-P fueron de 1, 2 y 3% y para los catalizadores soportados sobre FCA-P de 1, 1.6 y 3%. La reacción se llevó a cabo a 70°C y 1 atm con agitación. Si bien para los catalizadores soportados sobre FCA-P, el aumento del contenido de Sn no modifica apreciablemente la actividad hidrogenante, en los soportados sobre C-P se observa un pronunciado incremento de la actividad con el contenido de Sn. Los catalizadores soportados sobre C-P son algo más selectivos a alcoholes insaturados (nerol y geraniol) que los soportados sobre FCA-P, aumentado en ambos casos la selectividad con el aumento de la carga de Sn. Ambos muestran una selectividad a citronelol similar.

B 26

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE
CIRCONIA SULFATADA PROMOVIDA CON Fe ,
Mn O Ni EN UN REACTOR DIFERENCIAL EN FLUJO**

Elba GARCIA¹, Mara VOLPE², María Luján FERREIRA² y Elsa RUEDA¹

1-Dpto. de Química. UNS, Avda. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca.

2-PLAPIQUI-UNS-CONICET Camino La Carrindanga, Km 7, (8000) Bahía Blanca

E-mail: garciaea@criba.edu.ar

Este trabajo estudia la isomerización de n-butano a isobutano utilizando catalizadores de circonia sulfatada promovidos con Fe, Mn o Ni. La circonia sulfatada (SZ) fue preparada con distintos contenidos de sulfato a partir de H₂SO₄ o (NH₄)₂SO₄. Este sólido fue promovido con Fe (2%), Fe y Mn (2 y 0.5%) o Ni (2%). El proceso de promoción fue previo o posterior a la sulfatación. Las muestras promovidas se denominaron FSZ, FMSZ y NSZ respectivamente. La conversión del butano, X% y la selectividad a isobutano, S%, fueron medidas en el tiempo utilizando un reactor diferencial en flujo. La reacción se llevó a cabo a 100 y 200°C. Los gases fueron analizados mediante cromatografía gaseosa. A 100°C se observó un periodo de inducción para las muestras promovidas presentando un incremento de la conversión con el tiempo seguida de una notable desactivación de los catalizadores. Las muestras presentaron el siguiente orden creciente de actividad: FSM > FSZ > NSZ > SZ. La selectividad correspondiente a todas las muestras permaneció constante en el rango 93-100% durante el tiempo de análisis. No se observó periodo de inducción a 200°C, sino sólo la desactivación. La actividad, medida al inicio de la experiencia, mostró el siguiente orden: NSZ > FSZ > FSM > SZ. Por otra parte, X% a tiempos finales de reacción fue mayor para la muestra sin promover que para las promovidas, probablemente por reducción de los grupos sulfato. La S% fue constante para la SZ (90-100%), pero varió con el tiempo para las muestras promovidas.

B 27

HIDROGENACIÓN DE NITROBENCENO SOBRE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE FIELTROS, FIBRAS Y GRÁNULOS DE CARBÓN ACTIVADO REDUCIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE.

J. Vilella, S. R. de Miguel, O. A. Scelza.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. (INCAPE)-FIQ-UNL-CONICET - Santiago del Estero 2654. (3000) Santa Fe.

oscelza@fiqus.unl.edu.ar

Se estudió la performance fíeltros (FCA), fibras (FB) y gránulos de carbón (C) activado en la reacción de hidrogenación de nitrobenzono (NBZ) en fase líquida, previa reducción a diferentes temperaturas con H₂ a: 25, 50, 100 y 350°C y llevada a cabo a 25°C y 1 atm, con etanol como solvente. Se realizaron además ensayos de quimisorción y de XPS. Los soportes utilizados se sometieron a tratamientos de purificación con ácidos y a un tratamiento térmico con H₂. El contenido de Pt fue del 1%. La actividad del catalizador de Pt/C reducido a 25°C fue muy baja, aumentando cuando la temperatura de reducción fue de 50°C y manteniéndose aproximadamente constante para las demás temperaturas de reducción. Los catalizadores de Pt/FCA y Pt/FB, reducidos a 25°C mostraban la máxima actividad hidrogenante, la cual disminuía cuando la reducción se realizaba a mayores temperaturas. En los catalizadores de Pt/FCA la disminución de la actividad con el aumento de la temperatura de reducción se debería a una sinterización de las partículas metálicas con la temperatura. Los catalizadores de Pt/C y de Pt/FB fueron los más resistentes a la sinterización. Por quimisorción de H₂ se observó que el catalizador de Pt/FCA y Pt/FB quimisorben H₂ a 25°C. El de Pt(1%)/C no tiene capacidad quimisortiva a 25°C.

B 28

MEZCLAS TERNARIAS DE POLÍMEROS COMERCIALES DE PE/PP/PS. EFECTO DEL AGREGADO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES SOBRE LA INTERFASE

Mónica Díaz, Silvia Barbosa, Numa Capiati

PLAPIQUI (UNS-CONICET) . C.C. 717 (8000) Bahía Blanca

e-mail: sbarbosa@plapiqui.edu.ar

En los últimos tiempos, existe un gran auge de nuevos materiales poliméricos obtenidos mediante mezclado de homopolímeros y/o copolímeros. No obstante, los polímeros son marcadamente incompatibles y luego del mezclado se generan microestructuras no homogéneas. Los dominios macroscópicos conducen a propiedades mecánicas pobres. Estas pueden mejorarse por adición de agentes compatibilizantes, tales como copolímeros u otro componente polimérico que modifique las interfases disminuyendo la tensión interfasial. Las propiedades de los polímeros multicomponentes dependen de las estructuras fundamentales. El control y diseño de estas estructuras es uno de los más efectivos modos de producir nuevas funciones o propiedades para estos materiales.

En este trabajo se estudia la compatibilización de una mezcla ternaria de polímeros comerciales como son PE, PP y PS. Se prepararon mezclas en la proporción 70/20/10 respectivamente con el objeto de simular una mezcla de residuos plásticos domiciliarios. Se agregaron dos copolímeros por injerto PE-g-PS y PP-g-PS, obtenidos por reacción de Friedel-Crafts de sus homopolímeros componentes. Se estudió la morfología resultante y las propiedades mecánicas. Se encontró que a pesar de que se logró el efecto emulsificante (disminución del tamaño de partícula de las fases minoritarias), por la modificación de la interfase, no se obtuvo un incremento significativo en la performance mecánica. Este efecto podría deberse a la baja adhesión de la interfase PP/PE que no fue adecuadamente compatibilizada.

B29

ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SOBRE SUPERFICIES MONOCRISTALINAS.

Cometto, F. P.¹; Paredes Olivera, P.²; Macagno, V. A.³; Patrino, E. M.⁴

INFICQ,^{1,2} Unidad de Matemática y Física y ^{3,4} Depto. de Físicoquímica, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (5000);

e-mail: fcometto@mail.fcq.unc.edu.ar.

En los últimos años la investigación acerca de la estructura y propiedades de las monocapas de moléculas adsorbidas que tienen la propiedad de autoensamblarse (SAMs) ha sido objeto de un creciente interés dada la relevancia de estos sistemas tanto a nivel científico como tecnológico. El ejemplo clásico y más estudiado de moléculas que forman SAMs es el de alcanotioles. Sin embargo hay una gran variedad de moléculas orgánicas que poseen esta propiedad de autoensamblarse.

La adsorción espontánea de ácidos carboxílicos ($C_nH_{2n+1}COOH$) para formar SAM's, ha sido estudiada experimentalmente sobre distintos sustratos metálicos: Cu(111), Cu(110), Ag policristalina [1,2]. Wuhn et al. [1] investigaron la adsorción de ácido fórmico y hexanoico adsorbidos en Cu(111) mediante XPS y NEXAFS determinando que la interacción entre el adsorbato y el sustrato se produce a través de los átomos de O del grupo COOH.

En este trabajo se estudia mediante Teoría de Funcional de Densidad con el programa ADF, la interacción de ácido fórmico y acético con superficies monocristalinas de Cu y Au en el límite de bajos cubrimientos.

[1] M. Wuhn, J. Weckesser y Ch. Woll, Langmuir 17 (2001) 7605

[2] Allara, D., Nuzzo R., Langmuir 1 (1985) 45

B 30

ADSORCIÓN DE POLI(ALCOHOL VINILICO) POR MONTMORILLONITA

Silvia G. de Bussetti¹ y Eladio A. Ferreiro^{1,2}

¹ Departamento de Agronomía, Univ. Nac. del Sur, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

E-Mail: sgbusset@uns.edu.ar

Si bien la interacción de los compuestos inorgánicos como arcillas con polímeros se ha estudiado durante un tiempo considerable, el tema ha resurgido como resultado de las propiedades excepcionales que pueden encontrarse en aquellos materiales designados como nanocompuestos. Propiedades que pueden controlarse y que pueden tener influencia en la naturaleza y propiedades del nanocompuesto final dependen del tipo de arcilla a utilizar. Se estudió la adsorción de poli(alcohol vinílico) (PVA) sobre una montmorillonita de Cerro Bandera (Neuquén, Argentina), saturada con calcio (Ca-Mt) y con sodio (Na-Mt) en función del pH y de la concentración del PVA en solución acuosa. La adsorción de PVA sobre Ca-Mt es menor a mayor pH de la suspensión, mientras que en Na-Mt resulta ser indiferente al pH. La adsorción máxima de PVA (pH 6) en Ca-Mt fue de 151.2 mg g⁻¹, bastante menor que la alcanzada en Na-Mt (523.8 mg g⁻¹), debido al efecto constrictor del catión bivalente. La adsorción del PVA sobre ambas arcillas demuestra que las moléculas de PVA se disponen, en la superficie interlamilar de las arcillas, de acuerdo al espacio permitido por el catión de intercambio. Esto es posible porque las unidades de alcohol vinílico forman elementos flexibles que pueden adoptar numerosas configuraciones, además en la superficie pueden encontrarse en forma compacta, orientadas casi verticalmente. Las moléculas de PVA se encuentran fuertemente adsorbidas sobre la superficie interlamilar de la montmorillonita, independientemente del catión de intercambio, hasta tal punto que el proceso resulta irreversible.

B 31

ESTUDIO SEMIEMPIRICO DE LA INTERACCION

O₂-Zn y H₂O-Zn

M.L. FERREIRA¹, G.ALIMENTI², M.E. GSCHAIDER², J.C. BAZAN²
1-PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, CC 717,
8000, B. Blanca.

2-UNS, Departamento de Química, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca

E-mail: alimenti@criba.edu.ar

Utilizando el método de Hückel Extendido se modeló la adsorción de O₂ y H₂O sobre Zn hexagonal (001). En el caso del O₂, no se obtuvo energía de activación para la adsorción, siendo la disociación de la molécula energéticamente favorecida y no activada. Las distancias ZnO obtenidas son más cortas que las del ZnO bulk tipo wurtzita (1.87 Å a 1.92 Å). Al estudiar la adsorción de agua, se consideró el monómero y el dímero de agua. Se tuvo en cuenta disociación irreversible y reversible de H₂O, con evolución o no de H₂. También se evaluaron distintas posibilidades para la formación de O_(ads) y OH_(ads). Para considerar el crecimiento del óxido, se analizó la migración del Zn por vacancias y la migración del Zn intersticial. Se demuestra que la migración de Zn en el metal es por vacancias, mientras que la migración de Zn que da lugar a la formación de un óxido altamente defectuoso en O, es intersticial. Se analizó también la adsorción de H₂O sobre el óxido incipiente formado. Los resultados experimentales de la interacción de láminas de Zn metálico pulidas en atmósferas con humedad controlada, en presencia o no de O₂, muestran la formación de estructuras globulares en el metal, con la consiguiente formación de defectos laterales al óxido en el metal. La presencia de O₂ tiene un efecto positivo en la adsorción de agua. En presencia de O₂, la energía de activación para la reacción de formación del óxido es de 21 kJ/mol; en ausencia de O₂ es 34 kJ/mol. La magnitud de estos valores recuerda a valores obtenidos para fenómenos de difusión superficial. Los defectos laterales se deberían a las vacancias metálicas que ocurren debido al crecimiento del óxido por migración de Zn intersticial.

B 32

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO y ESTRUCTURAL DE MONOCAPAS DE ALCANOTIOLES SOBRE SUSTRATOS DE Cu POLICRISTALINO y Cu (111).

A.FERRAL, F. E. MORÁN, E. M. PATRITO y V. A. MACAGNO
INFIQC. Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba. (5000) Córdoba.

E-mail: anabella@fisquim.fcq.unc.edu.ar

En la industria química y microelectrónica el cobre es un metal muy importante debido a sus propiedades térmicas y eléctricas y a su bajo costo. Para lograr un uso eficiente en estas aplicaciones es esencial el desarrollo de películas finas que lo protejan de la corrosión. Las monocapas autoensambladas (SAMs) formadas a partir de la quimiadsorción de alcanotioles sobre superficies metálicas es una de las alternativas de modificación superficial más conveniente descubierta en los últimos tiempos.

En este trabajo se comparan las propiedades estructurales y electrónicas de monocapas de hexanodecanotiol y ácido 16-mercaptohexadecanoico sobre superficies de Cu policristalino y Cu(111) en soluciones 0,1 M de HClO₄, H₂SO₄ y NaCl. Para ello se utilizaron técnicas electroquímicas (voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia) y microscópicas (AFM y STM), las cuales combinadas constituyen una herramienta clave para la determinación de mecanismos en procesos de corrosión. Se observa que el pretatamiento del electrodo determina en gran medida el grado de empaquetamiento y la reproducibilidad de las monocapas y en todos los casos las películas terminadas en ácidos carboxílicos son menos protectoras que las correspondientes terminadas en grupos metilos. El objetivo futuro es utilizar SAMs como adhesivos entre la superficie de Cu y la de otra matriz orgánica, inorgánica o mixta.

B 33

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Cu-SiO₂
POR EL MÉTODO DE SOL-GEL EN UNA ETAPA.
CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD DESHIDROGENANTE**

Esther M. FIXMAN, M. Cristina ABELLO, Osvaldo F. GORRIZ, Luis A. ARRUA
Instituto de Investigaciones en Tecnología Química - (UNSL-CONICET)
Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina
e-mail: larrua@unsl.edu.ar

Los catalizadores de Cu/SiO₂ han demostrado ser activos en una variedad de reacciones tales como deshidrogenación de metanol y etanol, steam reforming de metanol, hidrogenólisis de ésteres, transformación de óxidos de nitrógeno e hidrólisis de acrilonitrilo a acrilamida, entre otras. Empleando el método de sol-gel en una etapa y utilizando tetratoxisilano (TEOS), nitrato cúprico, etanol (EtOH) y agua como reactivos se prepararon catalizadores del tipo Cu/SiO₂. Con una relación TEOS/EtOH/H₂O = 1 / 6 / 8 y modificando las variables tales como pH, temperatura y tiempo de hidrólisis, temperatura de gelación y programa de secado, se ha obtenido un catalizador de aproximadamente 10% de cobre con características interesantes. El sólido, luego de calcinado a 300 °C, mostró una superficie específica BET de 593 m²g⁻¹. Medidas por RTP indicaron que su reducibilidad es mayor que la mayoría de los catalizadores similares preparados por otras técnicas. Determinaciones de dispersión metálica mediante quimisorción disociativa de N₂O dieron valores de 70-80 %. Este dato es coherente con la no observación de señales por DRX tanto en el catalizador fresco como en el catalizador reducido (hasta 300 °C) o después de test catalítico. La evaluación de actividad catalítica fue realizada en la deshidrogenación de metanol a 230 °C, obteniéndose conversiones de metanol en el orden de 60%, siendo los principales productos de reacción H₂, CO y formiato de metilo. Es de remarcar la estabilidad del catalizador, dado que no se observaron signos de desactivación aun después de 25 horas de reacción.

B 34

**ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIÓN DE LA INFLUENCIA
DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE EL
GRADO DE REDUCCIÓN DE CATALIZADORES Cu/SiO₂**

Daniel ARDISSONE, Alicia BACHILLER, Cristina ABELLO, Luis ARRUA
Instituto de Investigaciones en Tecnología Química - (UNSL-CONICET)
Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina
e-mail: larrua@unsl.edu.ar

Los catalizadores de Cu/soporte son activos en varias reacciones de interés tales como deshidrogenación de metanol y etanol, steam reforming de metanol, hidrogenólisis de ésteres, transformación de óxidos de nitrógeno e hidrólisis de acrilonitrilo a acrilamida, entre otras. En muchas de estas reacciones la especie activa es cobre reducido. Como consecuencia, la actividad final de estos catalizadores es función de las condiciones utilizadas para su activación (reducción). Dado que las características de reducibilidad de estos catalizadores depende fuertemente de la naturaleza del soporte y del método de preparación utilizado, resulta importante estudiar la influencia de las condiciones operativas de activación sobre el grado de reducción alcanzado. En este trabajo se usó como modelo un catalizador de Cu/SiO₂ de elevada dispersión, preparado por impregnación a humedad incipiente a pH controlado (pH=11). Para realizar los cálculos de simulación del proceso de activación se utilizó una expresión de velocidad de reducción previamente obtenida a partir de datos de RTP. Se analizó el efecto de las variables: temperatura, flujo y concentración de hidrógeno en la mezcla reductora, tiempo de reducción y masa de catalizador. Los resultados mostraron que para este catalizador la reducción de las especies de cobre oxidadas es muy poco sensible a cambios en el flujo y en la concentración de hidrógeno, pero depende fuertemente de la temperatura de la reacción. Por consiguiente, si la temperatura seleccionada es demasiado baja, la reducción será parcial y no podrá compensarse este efecto aumentando la concentración de hidrógeno o el tiempo de la reacción.

B 35

**PROPIEDADES TEXTURALES DE ZEOLITAS NATURALES.
ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ZEOLITAS-ESPECIES
NITROGENADAS PARA SU APLICACIÓN COMO
FERTILIZANTES.**

M. E. Canafoglia¹, I.L. Botto^{1*}, C. Cabello², I.B. Schalamuk³, G. Ferraris⁴

¹CEQUINOR- CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

²CINDECA-CICPBA-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

³INREMI-CICPBA, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP

⁴IMIP, Universidad La Sapienza, Roma, Italia. E-mail: botto@quimica.unlp.edu.ar

Se analizaron las propiedades texturales BET (área superficial, volumen y distribución de poros) de zeolitas procedentes de depósitos nacionales, caracterizadas por diversas técnicas fisicoquímicas (DRX, SEM-EDAX, estudios térmicos). Los materiales corresponden a clinoptilolita (CLI) y mezcla de clinoptilolita-mordenita (CLI-MOR). El tratamiento de las zeolitas naturales con especies nitrogenadas (sales de amonio y urea) fue analizado mediante espectroscopia FTIR. Se partió de tobas zeolitizadas y de material tratado químicamente (intercambiado con sales de amonio y con tratamiento térmico a 400°C), denominado zeolita ácida (Z-H). En el proceso de intercambio de los metales alcalinos por amonio y su posterior eliminación como NH₃ no se afectó la estructura básica del aluminosilicato. Se analizó la interacción substrato-bases nitrogenadas considerando procesos de intercambio, absorción y adsorción. Para las especies CLI y CLI-H, el intercambio con amonio es mayor que para la CLI-MOR y CLI-MOR-H. El tratamiento con urea conduce a significativas modificaciones en los espectros FTIR de ambos sustratos (CLI y CLI-MOR) lo que supone un considerable grado de interacción, asociado a la presencia de puentes de hidrógeno. Las diferencias se atribuyen a las características estructurales y texturales de ambas especies estudiadas. Se evalúa la potencialidad de los materiales obtenidos para incrementar la disponibilidad de nitrógeno en suelos.

B 36

**MATERIALES CONSTITUIDOS POR INTERACCIÓN DE
ISOPOLICATIONES Y HETEROPOLIANIONES DEL
TIPO [Al₁₃] [M^{III}MoO₆]₂. PREPARACIÓN, PROPIEDADES
ESTRUCTURALES, TÉRMICAS Y
ESPECTROSCÓPICAS**

J. Filace¹, C. I. Cabello^{1*}, I. L. Botto², G. Minelli³, M. Occhiuzzi³ y D. Cordischi³

¹CINDECA-CICPBA-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

²CEQUINOR- CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

³IMIP, Universidad La Sapienza, Roma, Italia

ccabello@quimica.unlp.edu.ar

La hidrólisis ácida del AlCl₃.6H₂O da lugar a la formación del isopolición de fórmula [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ ([Al₁₃]) el que por combinación con soluciones conteniendo isopolianiones del tipo [Mo₆O₂₄]⁶⁻ y [V₁₀O₂₈]⁶⁻ produce materiales sólidos de alto peso molecular y estructura compleja como [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂][AlMo₆O₂₄H₆]₂(OH).nH₂O [Al₁₃][AlMo₆]₂ así como [Al₁₃][V₁₀O₂₈]. En esta comunicación se presenta la síntesis de las fases mencionadas en primer término a partir de la interacción del isopolición Al₁₃ con heteropolioxomolibdatos tipo Anderson [MMo₆O₂₄H₆]³⁻ [MMoO₆] con M= catión trivalente Al, Cr y Co. Se analizan comparativamente propiedades fisicoquímicas relacionadas a la estructura y comportamiento térmico con el aporte de diversas técnicas como análisis térmico (TGA-DTA), difracción por rayos X "in situ" (a temperatura programada y atmósfera de aire), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX) y espectroscopías (FTIR y EPR). Las propiedades estructurales, morfológicas, espectroscópicas y térmicas de estos materiales, se muestran sensibles a las especies metálicas M(III) contenidas en los respectivos heteropolianiones.

B 37

RECONSTRUCCIÓN TÉRMICA DE SUPERFICIES METÁLICAS MICRO/NANOESTRUCTURADAS

G. Andreasen, P.L. Schilardi, O. Azzaroni, R.C. Salvarezza

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas- INIFTA (UNLP – CONICET)

CC 16 Suc. 4 (1900) La Plata – Argentina

pls@inifta.unlp.edu.ar

Las tecnologías modernas requieren de la fabricación de películas metálicas micro/nanoestructuradas con propiedades físicas definidas. Estas últimas (conductividad eléctrica, plasticidad etc.) dependen marcadamente del tamaño cristalino que presente el depósito. Por lo tanto existe especial interés en encontrar procedimientos y condiciones experimentales que permitan modificar el tamaño de los cristales sin distorsionar la nano/microestructura impuesta a la película metálica. En este trabajo se ha estudiado el efecto que produce un tratamiento térmico controlado sobre una superficie de cobre nano/microestructurada preparada mediante electrodeposición utilizando una solución ácida conteniendo tiourea. Los resultados muestran que para temperaturas $T < 0,5 T_m$, donde T_m es la temperatura de fusión del metal, y tiempos de recocido relativamente pequeños el tratamiento térmico aumenta el tamaño de grano y mejora la conductividad térmica de la película sin producir la distorsión de la nano/microestructura. Los resultados pueden explicarse considerando que la cinética de decaimiento del perfil es mas lenta que la cinética del crecimiento de los cristales del depósito.

B 38

PROPIEDADES LUMINISCENTES DE TRIS(2,2'-BIPIRIDINA)RUTENIO(II) EN FILMS DE SILICATOS

Alejandro Senz y Héctor E. Gsponer

Departamento de Química, FCEFQyN. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 36 Km 601, 5800, Río Cuarto, Argentina, Fax 358-4676233 Hgsponer@exa.unrc.edu.ar

Se estudiaron diversos materiales derivados de silicatos modificados con sustituyentes orgánicos obtenidos por el procedimiento sol-gel y dopados en su preparación con tris(2,2'-bipiridina)rutenio(II). Los precursores del material polimérico son los derivados metiltrimetoxi y metiltrietoxisilano. El film se obtuvo por centrifugación del material depositado sobre un vidrio portaobjeto limpio y previamente tratado en medio de ácido HCl, y a diferentes velocidades de centrifugación. Los films fueron secados en estufa a 70 °C por 5 horas.

Las medidas de luminiscencia se hicieron en la orientación normal de 90° pero sobre la cara opuesta a la cara enfrentada a 45° con el haz de excitación. Los corrimientos espectrales y la variación de intensidad en el máximo son dependientes de las condiciones experimentales para obtener el film. La cinética de decaimiento de la luminiscencia del complejo sigue un modelo que ajusta con dos términos de tiempos de vida, lo cual está de acuerdo con lo observado por varios autores y que da cuenta de la heterogeneidad del film. También se obtuvieron dos términos de Stern-Volmer en el ajuste de los gráficos de I/I de medidas estacionarias para el quenching de luminiscencia del complejo de Rutenio incluido en el film por fenoles disueltos en solución acuosa. A diferencia de los resultados previos (1) con films preparados por inmersión en la solución del sol, se observa - en el caso de los films obtenidos por centrifugación una mayor eficiencia de quenching de luminiscencia del complejo por los fenoles disueltos en agua.

1) S. López, A. Senz and H. E. Gsponer, J. Colloid Interface Sci. **246**, 122 (2002).

B 39

**CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE α -FeOOH
SINTETIZADA EN PRESENCIA DE Mo(VI)**

M. Cecilia BALLESTEROS, Elsa H. RUEDA y Miguel A. BLESA*

Departamento de Química - UNS

Avenida Alem 1253 (8000) Bahía Blanca

E-mail: mcballes@criba.edu.ar

***Unidad de Actividad Química - C.N.E.A.**

Av. Del Libertador 8250 (1429) Buenos Aires

En este trabajo se estudian las consecuencias de la incorporación de Mo en los óxidos de hierro durante su crecimiento, incluyendo posibles cambios importantes en la reactividad que puedan afectar la pasividad del metal base. Ya habíamos establecido previamente que la hidrólisis oxidativa de FeSO_4 , en corriente de O_2 y en presencia de cantidades variables de Mo(VI) conduce a αFeOOH como única fase cristalina.

La incorporación de Mo se manifiesta en (a) cambio de coloración del óxido, que toma un tinte marrón oscuro; (b) cambios en los difractogramas de polvos de rayos X: disminución en el tamaño de los cristalitos y cambios en la intensidad relativa de los picos de difracción propios de la goetita; (c) disminución del tamaño de partícula, puesta en evidencia por MEB; (d) disminución de la velocidad específica (por unidad de área) de disolución reductiva con ditionito.

Se presentan resultados comparativos de velocidades de disolución reductiva y de disolución ácida. Se discuten las tendencias de reactividad en función del contenido de Mo, y en función del mecanismo (reductivo o ácido).

B40

Pt-Ru-PPy ELECTROCATALYSTS

Kessler T*, Lange M. and Jüttner K.

Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.

Theodor Heuss Allee 25 D-60468 Frankfurt am Main - Alemania

***Facultad de Ingeniería - UNCPBA- Avda. del Valle 5737 B7400JWI Olavarría -
Argentina. tkessler@fio.unicen.edu.ar**

Owing to their high specific area and good electronic and ionic conductivity, polypyrrole films (PPy) have been proposed as catalyst support for direct methanol fuel cells (DMFCs). As pure Pt catalysts are easily poisoned by carbonyl species, the addition of a co-catalyst like Ru is accepted as it improves the methanol oxidation rate. In this work, Pt-Ru deposits were prepared by applying a potential periodic perturbation in order to obtain a proper distribution and particle size of the catalytic material on polypyrrole films. The catalytic activity was studied for methanol oxidation.

Polypyrrole films were deposited onto glassy carbon electrodes by chronopotentiometry from 0.1 M pyrrole + 0.1 M sodium polystyrene sulfonate solution. Then, cyclic voltammetry under varied conditions was applied in acid solutions containing Pt and Ru ions. The atomic percentages of deposited Pt and Ru were examined by EDAX. Potentiostatic and potentiodynamic investigations in acid methanol solutions allow the determination of the optimal Pt-Ru composition ratio of the electrochemically prepared electrocatalysts.

B 41

CUANTIFICACION DE ACIDEZ LEWIS EN CATALIZADORES VPO PROMOVIDOS CON TUNGSTENO

B.T. Pierini y E.A. Lombardo

**INCAPE (FIQ-UNL-CONICET) Santiago del Estero 2829. (3000) Santa Fe
e-mail: bpierini@fiqus.unl.edu.ar**

La acidez Lewis es un factor importante para lograr catalizadores de altos rendimientos para la oxidación parcial de C_4H_{10} a anhídrido maleico. Para su evaluación se utilizó una base débil, acetonitrilo (ACN), capaz de discriminar sitios de distinta fuerza ácida. Se prepararon catalizadores (vía orgánica) por coprecipitación de los óxidos de P y V con metatungstato de amonio, resultando sólidos que contienen 2,5, 5,0 y 10,5 % de W. Todos fueron más activos y selectivos que el catalizador sin promotor (VPO), siendo el de mejor desempeño el que contiene 5,0 % de W. (%Conversión: 73; %Selectividad: 76, frente al VPO (%Conversión: 52; %Selectividad: 50), condiciones de reacción: 1,5 % butano/aire, 400 °C y GHSV: 900 h⁻¹. Todos los catalizadores exhiben una señal de IR a 2327 cm⁻¹ correspondiente a ACN adsorbido sobre sitios ácidos Lewis muy fuertes (corrimiento similar se observó sobre AlCl₃) Mediante FTIR se midió la relación de intensidades de ACN adsorbido sobre sitios ácidos Lewis muy fuertes y la banda correspondiente a la resonancia de Fermi a 2298 cm⁻¹, con los siguientes resultados: 1,30 (2,5 % W), 0,42 (5,0 %W), 0,90 (10,5 %W) y menor que 0,1 para el VPO. En el catalizador con 5,0 % W desaparece la señal a 2327 cm⁻¹ a menor temperatura de evacuación que para las formulaciones con 2,5 y 10,5 % W. En estas últimas la señal se mantiene aunque atenuada después de evacuar a 150 °C. Se midió la cantidad quimisorbida de ACN para todos los catalizadores. En particular para el 5,0 % de W la quimisorción resultó de 0,65 μmoles de ACN/m². Esto indica que aproximadamente el 13 % de los VO₅ superficiales exhibe insaturación coordinativa. Comparando el comportamiento catalítico, los resultados de FTIR y la quimisorción de ACN se concluye que existe una concentración óptima de sitios ácidos Lewis muy fuertes para maximizar el rendimiento a anhídrido maleico. En la presentación se discute el rol de los centros ácidos en el mecanismo de reacción.

B 42

ESTUDIO DE LA REFLECTIVIDAD LASER DE LA SUPERFICIE ACRILONITRILO-COBRE

J.O. Cáceres, J.J. Nájera y S.I. Lane

I.N.F.I.Q.C., Facultad de Ciencias Químicas, U.N.C.

C.P. 5000, Córdoba, Argentina

jcaceres@mail.fcq.unc.edu.ar

Dado que la relajación electrónica en los metales es extremadamente rápida, muchas de las reacciones en superficie han sido interpretadas como procesos de activación térmica. Sin embargo, existe una creciente evidencia de que algunos procesos no térmicos pueden tener un rol importante. Cuando las moléculas son adsorbidas sobre una superficie sólida, muestran bandas de absorción características debido a la modificación del movimiento vibracional intramolecular producido por la adsorción superficial y bandas de absorción correspondientes al sistema adsorbato-sustrato.

En este trabajo, una monocapa de moléculas de acrilonitrilo ($CH_2=CH-CN$) fue adsorbida sobre una superficie de cobre policristalino a 300 K. La interfase fue excitada utilizando un láser pulsado de CO₂ sintonizable. La sección eficaz de absorción del acrilonitrilo adsorbido fue estudiada en un rango de longitudes de onda entre 930 - 953 cm⁻¹, utilizando diferentes ángulos de polarización de la radiación.

Los resultados serán discutidos poniendo énfasis en uno de los más interesantes hallazgos de este estudio, como es la observación de que la absorción de la radiación láser por el sistema acrilonitrilo/cobre es una etapa básica en la selectividad vibracional observada en la captura disociativa (catálisis) del acrilonitrilo.

B 43

REACTIVIDAD ENTRE LOS GRUPOS EPÓXIDO (OXIRANO) DE ACEITES VEGETALES Y EL ÁCIDO PERACÉTICO

A. Campanella y M. A. Baltanás*

INTEC - Güemes 3450 – 3000 Santa Fe *E-mail: tderliq@ceride.gov.ar

Los epóxidos provenientes triglicéridos de ácidos grasos son muy usados industrialmente; especialmente en la producción de PVC, donde se utilizan como aditivos plastificantes. Estos otorgan al PVC una excelente estabilidad hacia el calor y la luz, debida a la presencia del grupo oxirano. La ventaja principal del uso de los aceites vegetales (AV) está asociada tanto a buena performance como a bajos costos de producción y a que -a su vez- estos epóxidos son obtenidos de fuentes renovables, que en nuestro país son muy abundantes.

La epoxidación de AV puede llevarse a cabo con un perácido, preformado o producido *in situ*, siendo el ácido peracético (PAA) el más empleado a escala comercial. Empero, además de la reacción principal (la formación del grupo oxirano) existe un conjunto de reacciones laterales deletéreas, vinculadas a la apertura de dicho anillo; que deben minimizarse para obtener altos rendimientos en el proceso. Entre las mismas se encuentra la degradación del anillo oxirano con el propio PAA, que aquí se ha estudiado en presencia de un catalizador homogéneo [$\text{SO}_4\text{H}_2(\text{Aq})$]. En el estudio se consideraron distintas condiciones de agitación (1000-1500 rpm), temperatura (50-70 °C) y pH (3-5). Como el proceso es heterogéneo (con fases acuosa y orgánica) se emplearon relaciones volumétricas tales como para llevar a cabo la reacción manteniendo la segunda como fase dispersa. De manera similar al ataque del anillo con ácido acético solvatado (AA), la reacción de degradación con PAA es de primer orden respecto al epóxido y de segundo orden respecto al perácido [$k_{\text{obs}}(\text{PAA}) \approx 10 k_{\text{obs}}(\text{AA})$]. La disminución del pH conduce a un importante aumento en la velocidad de reacción; a bajos pH y altas temperaturas la reacción de apertura es instantánea. Al igual que sucede con la acidez del medio, el aumento de la temperatura favorece notoriamente la apertura del grupo epóxido; la energía de activación calculada es de 10,57 kcal/mol.

B 44

INMOVILIZACION DE CATALASA EN MAGNETITA PARA DESCOMPOSICION DE H_2O_2

F. HORST, E. RUEDA², y M.L. FERREIRA¹

1-PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, Bahía Blanca.

2-UNS, Departamento de Química, Avda Alem 1253, Bahía Blanca

E-mail: mlferreira@plapiqui.edu.ar

Catalasa es una oxidoreductasa específica para la descomposición de H_2O_2 . Uno de los ámbitos de aplicación más importantes del H_2O_2 es la industria textil. La eliminación de peróxido de hidrógeno en las etapas posteriores al blanqueo es necesaria para la óptima fijación del color. Esta eliminación se hace actualmente a base de compuestos de azufre con alto impacto ambiental. La etapa necesaria para la implementación industrial es la utilización del catalizador a base de catalasa, soportado. La elección del soporte es particularmente crítica, ya que es necesario minimizar las pérdidas de actividad. También es necesario aumentar el rango de temperatura en el cual la catalasa es activa y estable. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en descomposición de H_2O_2 utilizando distintas concentraciones de catalasa soluble y soportada en magnetita (Fe_3O_4), utilizando glutaraldehído como acoplante. La catalasa utilizada proviene de *Aspergillus Niger* (Novo) y presenta comportamiento diferente a la catalasa bovina. La concentración de H_2O_2 se tituló utilizando KMnO_4 . La reacción se llevó a cabo a pH 7 y temperatura ambiente con volúmenes totales cercanos a 20 mL. En el rango de concentraciones de H_2O_2 elegido, la descomposición alcanza 90-100 % a tiempos menores a 20 minutos. El procedimiento de inmovilización que involucra glutaraldehído produce un sólido con bajas cantidades de enzima soportada. No existe pérdida de la enzima a la solución durante la reacción (leaching). La actividad en descomposición de H_2O_2 del sobrenadante en contacto con la catalasa soportada es nula.

B 45

**INMOVILIZACION DE CATALASA EN SOPORTES
INORGANICOS Y BIOPOLIMERICOS**

A. EBERHARDT¹, V. PEDRONI², M. VOLPE¹, y M. L. FERREIRA¹

**1-PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, CC 717,
Bahía Blanca. 2-UNS, Departamento de Química, Avda Alem 1253, Bahía Blanca
mlferreira@plapiqui.edu.ar**

Este trabajo presenta resultados de la reacción de descomposición de H₂O₂ a temperatura ambiente utilizando catalasa de *Aspergillus Niger* (Novo) soluble y soportada en soportes biopoliméricos (celulosa, quitosano) e inorgánicos (γ -Al₂O₃ y Al₂O₃ tratada con FeCl₃). Utilizando métodos de UV/Visible se analizó la actividad de la enzima soluble, mostrando que sigue cinética tipo Michaelis-Menten. Empleando glutaraldehído como acoplante se inmovilizó covalentemente catalasa sobre soportes biopoliméricos. La actividad se midió en el tiempo, extrayendo alícuotas de 1 ml del medio de reacción e interrumpiendo la reacción por acidificación. Luego se obtuvo la concentración de H₂O₂ remanente por titulación utilizando KMnO₄. Los resultados del procedimiento de inmovilización permitieron concluir que quitosano, celulosa y γ alúmina retienen sólo 0,2 % de enzima. El tratamiento de alúmina con FeCl₃ previo a la reacción con catalasa aumenta la cantidad de enzima soportada (hasta 1,6 %). Sin embargo, las mayores actividades en descomposición de H₂O₂ se obtienen utilizando catalasa soportada sobre celulosa o quitosano tratados con glutaraldehído. Uno de los puntos relevantes fue que luego de 6 meses de la preparación, la catalasa soportada sobre quitosano fue totalmente inactiva, mientras que la soportada sobre celulosa aumentó su actividad. Respecto a la catalasa inmovilizada sobre alúmina, la actividad es 10 veces menor que utilizando soportes biopoliméricos tratados con glutaraldehído. Estudios con métodos semiempíricos de las interacciones de los residuos laterales de los aminoácidos en la superficie de la catalasa con la superficie de la alúmina permiten concluir que la reacción de estos grupos laterales con sitios ácidos de Lewis es altamente probable.

B 46

ADSORCIÓN DE TRIPTOFANO SOBRE BENTONITA

P. Copia, C. Magnoli, A. Dalcero, S. M. Chiacchiera

**Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas
y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, A.P. N° 3- (5800)- Río Cuarto,
Córdoba. E-mail: schiacchiera@exa.unrc.edu.ar**

En la producción avícola de carne, se practica la administración de diferentes dietas a lo largo de la vida de las aves en función sus necesidades nutritivas. Las dietas basadas en maíz y harina de soja se suplementan con aminoácidos esenciales, vitaminas y minerales. Los nutrientes agregados tienen una gran repercusión sobre el costo económico de la producción. En particular, la dosis apropiada de triptófano, influye positivamente en la mejora de los parámetros productivos. En el proceso de pelletizado se suelen agregar aluminosilicatos, con el doble propósito de favorecer la formación del pellet y prevenir los efectos tóxicos de las aflatoxinas. Estas sustancias reducen la biodisponibilidad de las aflatoxinas disminuyendo sus efectos tóxicos. El uso indiscriminado de sustancias adsorbentes puede ocasionar problemas al secuestrar moléculas de alto valor nutritivo para el animal. En este trabajo se presenta el estudio del proceso de adsorción de Triptófano sobre bentonita sódica. Se encontraron las condiciones óptimas para realizar el estudio de adsorción y se determinó la correspondiente isoterma a temperatura y pH que emulan las condiciones fisiológicas, es decir 39,5 °C y 2 respectivamente. Las isotermas se ajustaron según el modelo propuesto por Langmuir. Los resultados indican que triptófano es efectivamente capturado por la bentonita sódica al menos en las condiciones del ensayo. La constante de asociación es elevada poniendo de manifiesto la fuerza de la interacción. El número de sitios sobre el adsorbente parece ser significativamente menor al observado en la adsorción de aflatoxina, en cuyo caso se obtuvieron isotermas sigmoideas indicativas de adsorción cooperativa. Los resultados y sus consecuencias prácticas se discuten teniendo en cuenta los niveles de triptófano adicionados a la dieta y cantidad de adsorbente utilizado a campo.

B47

REFORMADO SECO DE METANO SOBRE CATALIZADORES DE Rh/La₂O₃ y Pt/La₂O₃

John Múnera, Silvia Irusta, Laura Cornaglia y Eduardo Lombardo
INCAPE (FIQ, UNL-CONICET)

Santiago del estero 2829. 3000 Santa Fe, Argentina

E-mail: jmunera@fiqus.unl.edu.ar

La reacción de reformado seco del metano es de suma importancia para la producción de hidrógeno como también lo es desde el punto de vista ambiental debido a que los reactivos son gases que contribuyen al efecto invernadero. Con el objetivo de encontrar un catalizador estable y activo para dicha reacción, se prepararon y caracterizaron catalizadores de Rh y Pt soportados sobre La₂O₃. Los sólidos fueron preparados por impregnación húmeda de La₂O₃, usando H₂PtCl₆.6H₂O y RhCl₃.3H₂O y calcinados durante 6 h a 823 K. Los catalizadores frescos y usados se caracterizaron mediante diferentes técnicas: TPR, DRX, TGA y espectroscopia raman. Los difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados presentan las fases cristalinas: La₂O₂CO₃, La₂O₃ y La(OH)₃. El sólido de Rh se mostró estable durante 100 horas en condiciones de reacción a 550 °C, mientras que para el catalizador de Pt ocurre una desactivación cercana a 30% después de 48 horas de reacción a las mismas condiciones. Mediante el análisis termogravimérico (TGA) no se vio carbón en ninguno de los sólidos, los espectros raman, muestran cantidades pequeñas de carbón para ambos catalizadores, por lo tanto se concluye que la desactivación no es debido a carbón depositado. En los difractogramas de rayos X de los catalizadores usados de Pt se vio Pt⁰, de acuerdo a lo anterior podríamos decir que la sinterización del Pt puede ser la causa de desactivación. Los experimentos de TPR mostraron una alta interacción metal –soporte para el sólido de Rh, esto podría explicar la mejor actividad y estabilidad presentada en estos sólidos.

B 48

MODELO DE LA INTERACCIÓN C-H EN UNA FALLA DE APILAMIENTO

Autores: S.Simonetti, L. Moro, M. E. Pronsato, G. Brizuela, A. Juan.

Universidad Nacional del Sur

Av. Alem 1253 - 8000 Bahía Blanca

E-mail: ssimonet@uns.edu.ar

Se analiza la interacción Fe-C-H en una estructura de γ -Fe con una falla de apilamiento. El estudio energético del sistema fue realizado usando el método de superposición atómica y delocalización electrónica (ASED-MO). La estructura electrónica fue estudiada utilizando los conceptos de Densidad de Estados (DOS) y de Densidad de Estados de Poblaciones de Solapamiento (COOP). Los cálculos fueron ejecutados usando un cluster de 140 átomos de Fe para simular una estructura de γ -Fe. Primeramente, fue determinada la posición más estable para el átomo de C. Modificando la posición de la impureza dentro del cluster, confirmamos que la posición más estable para el átomo de C coincide con la ubicación de los sitios octaédricos situados en el plano de la falla de apilamiento. Pudo corroborarse que la región de la falla de apilamiento es un lugar favorable para la acumulación de C. Posteriormente, un átomo de H fue aproximado a la región de mínima energía donde el átomo de C fue previamente localizado. Pudo observarse que el H no se acumula en las cercanías del C. El C expulsa al átomo de H evitando así el ataque a los enlaces Fe-Fe, los cuales podrían verse debilitados por la presencia del átomo de H. La estabilidad C-H observada en la matriz fue similar a la correspondiente en el vacío. Se estudian las diferentes contribuciones de orbitales s, p y d al enlace Fe-C, Fe-H y el efecto de las impurezas sobre los enlaces Fe-Fe.

B 49

FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE COBRE. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE CO.

J. O. ZERBINO, R. SANCHEZ, L. GASSA, A. CASTRO LUNA.

Inst. de Inv. Físicoquímicas. INIFTA. UNLP.

Casilla de Correo 16.Suc.4 (1900)

La Plata.

E-mail: jzerbino@inifta.unlp.edu.ar.

El efecto de la adsorción de monóxido de carbono en el crecimiento de Cu_2O se estudia a pH 9.0. El electrodo de Cu es anodizado durante tiempos entre 10 min y 3 hs a distintos potenciales E_a , $-0.06 > E_a > -0.140$ V vs. (SCE).

Se analiza mediante elipsometría e impedancia electroquímica las características de las películas. El óxido formado tiene comportamiento semiconductor tipo *p* con potenciales de banda plana cercanos al de la cupla Cu/ Cu_2O .

Se midió el punto isoelectrónico para polvo de cobre metálico y de Cu_2O en presencia y en ausencia de CO evaluando el número de transporte en soluciones de KCl y de KNO_3 .

El polvo de cobre en presencia de CO disminuye su punto isoelectrónico desde pH 10.8 a pH 10.2. Se discute el efecto del CO y del potencial E_a en la composición del Cu_2O , variaciones en el defecto catiónico, y la carga superficial de la película.

B50

DEFLEXIÓN DE HAZ DE LUZ (PBD) EN EL INTERCAMBIO IÓNICO EN PELÍCULAS DE POLI ELECTROLITOS AUTOENSAMBLADAS CAPA POR CAPA

D. Grumelli, A. Wolosiuk, E.J. Calvo

INQUIMAE, DQIAQF, FCEN – Universidad de Buenos Aires. C. Universitaria. Pabellón II. AR-1428 Buenos Aires. Argentina . Email: dgrumell@qi.fcen.uba.ar

G. Planes, C. Barbero

Departamento de Química y Física, Universidad Nacional de Río Cuarto Agencia Postal No. 3, AR-5800 Río Cuarto. Argentina. E-mail: cbarbero@exa.unrc.edu.ar

En base a estudios previos del equilibrio Donnan (J. Am. Chem. Soc. 124, 2002, 8490), balanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCM) y elipsometría "in-situ" durante la oxidación-reducción de películas de polielectrolitos redox autoensambladas electrostáticamente capa-por-capa se empleó la técnica de deflexión de haz de luz para estudiar el intercambio iónico en dichas películas ultradelgadas. Se estudiaron polielectrolitos redox autoensamblados electrostáticamente capa-por-capa sobre electrodos de oro durante la oxidación y reducción del centro redox de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}$ unido covalentemente a polialilamina (PAH-Os) y autoensamblado con poliestirensulfonato (PSS). Durante el ingreso o egreso de iones en las películas autoensambladas se produce un gradiente de índice de refracción en la solución adyacente al electrodo que desvía un haz de láser y permite evaluar flujo iónico, mientras la EQCM detecta la suma de iones y solvente y el equilibrio Donnan determina el tipo de ion intercambiado en equilibrio.

B 51

**CINETICA DE LA REACCION DE HIDROLISIS
DEL 2-NAFTILACETATO CATALIZADA POR
 α -CHIMOTRIPSINA EN SOLUCIONES MICELARES
DE DTAB**

Roxana Duarte, Elsa Abuin y Eduardo Lissi

**Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Casilla 40-Correo
33. Santiago- Chile. E-mail: eabuin@lauca.usach.cl**

La cinética de la reacción de hidrólisis del 2-naftilacetato (2-NA) catalizada por α -chimotripsina ha sido investigada en soluciones acuosas de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) a concentraciones inferiores y superiores a la concentración micelar crítica (CMC), así como también en ausencia del surfactante. Bajo todas las condiciones experimentales empleadas la reacción tiene lugar siguiendo un mecanismo de Michaelis-Menten. A concentraciones inferiores a la CMC, los perfiles de velocidad inicial (V_0) en función de la concentración de 2-NA son similares a los obtenidos en ausencia del surfactante. En presencia de agregados micelares los perfiles de V_0 en función de [2-NA] son fuertemente dependientes de la concentración de DTAB, disminuyendo V_0 cuando [DTAB] aumenta. Los resultados obtenidos, graficados según el tratamiento de Lineweaver- Burk, permiten obtener un valor de la constante de catálisis $k_{cat} = 8.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tanto en ausencia como en presencia del surfactante. Sin embargo la constante de Michaelis aparente, $(K_m)_{ap}$ (determinada en términos de la concentración analítica de 2-NA) es mayor en presencia de micelas ($(K_m)_{ap} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a [DTAB] = 20 mM) que en buffer ($(K_m)_{buffer} = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). La incidencia micelar sobre $(K_m)_{ap}$ es discutida en términos del reparto del 2-NA entre las micelas y la fase acuosa y de efectos micelares intrínsecos ejercidos sobre este parámetro. Los autores agradecen a Dicyt (USACH) y Fondecyt (Proyecto # 1010148) el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo.

B 52

**EFEECTO DE LA PRESENCIA DE METALES PESADOS
LA ADSORCION DE GLIFOSATO**

Emmanuel de la Fournière y María dos Santos Afonso

**DQIAQF, INQUIMAE, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria – Pabellón II – 3er. piso
- (C1428EHA) Buenos Aires – Argentina – e-mail: dosantos@qi.fcen.uba.ar**

El glifosato, N-fosfometilglicina, (Gly) es un herbicida sistémico, postemergente no selectivo de uso extendido en nuestro país. Este trabajo intenta estudiar el efecto de la presencia de metales pesados de ocurrencia en medios naturales sobre la adsorción de glifosato. Se utilizó hematita como el material sorbente y los ensayos de adsorción se realizaron variando la concentración de glifosato, Cu(II) y el pH.

Se suspendió hematita en tres recipientes, en simultáneo, a dos de los cuales a las 24 hs se les agregó una concentración conocida de Gly. Luego de 24 hs a la suspensión Hematita/Gly se agregó Cu. Se dejó estabilizar y se filtraron las muestras midiéndose la concentración de Gly y de Cu en la solución.

Se repitieron los ensayos a diferentes concentraciones iniciales de Cu(II) manteniendo la concentración de Gly y el pH constantes. Luego se realizaron ensayos a diferentes concentraciones de Gly manteniendo la concentración de Cu(II) y el pH constantes. Más tarde se realizaron ensayos para ver el efecto del pH sobre el sistema.

La presencia de Cu (II) en las suspensiones que contienen Gly aumenta la adsorción de ambos compuestos debido a que el Gly coordina fuertemente al Cu(II) y los complejos Cu-Gly formados aparentemente tienen una mayor afinidad por la superficie del sólido que cuando se encuentran solos, es decir que la presencia de Cu o Gly tiene un efecto sinérgico en la adsorción del Gly o Cu sobre la superficie del óxido.

B 53

ESTUDIO DE SISTEMAS ENZIMATICOS Y BIOMIMETICOS PARA POLIMERIZACION DE FENOL

K. AMBROSIO, E. RUEDA², y M. L. FERREIRA¹

1-PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, Bahía Blanca.

2-UNS, Departamento de Química, Avda Alem 1253, Bahía Blanca

E-mail: mlferreira@plapiqui.edu.ar

Este trabajo presenta el estudio realizado sobre peroxidasa de rábano picante comercial (Amano Inc) como enzima y hematin como compuesto biomimético. El estudio de sistemas biomiméticos está impulsado por razones económicas, ya que las enzimas se caracterizan por su alto costo y, en algunos casos, inestabilidad frente a cambios en las condiciones del medio (pH, temperatura). El sistema de reacción comprende la enzima (o el compuesto biomimético) H_2O_2 y fenol en proporciones adecuadas. Utilizando el método de la 4-aminoantipirina se estudió la velocidad inicial de formación de radicales derivados del fenol a distintas concentraciones de H_2O_2 , a dos pHs distintos: 7 y 11. Los resultados permiten concluir que el catalizador biomimético es más eficiente a pH 11. La enzima presenta un máximo en velocidad inicial a bajas concentraciones de H_2O_2 ($4 \times 10^{-4}M$) a pH 7. Luego la actividad disminuye drásticamente. En el caso de hematin, la actividad inicial es creciente a todas las concentraciones de H_2O_2 evaluadas, aunque la velocidad inicial es 5-7 veces menor a la máxima velocidad inicial obtenida con peroxidasa. Se estudió la polimerización de fenol para su aplicación en eliminación de contaminantes utilizando peroxidasa soluble y hematin soluble. Se presentan datos sobre estos sistemas soportados sobre magnetita (Fe_3O_4) utilizando glutaraldehído como acoplante.

B 54

ESTUDIO DEL SISTEMA CATANIÓNICO UNDECENOATO DE SODIO – BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO

María Belén Sierra, Marcela A. Morini, Pablo C. Schulz
Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur

Avda. Alem 1253 – (8000) Bahía Blanca.

E-mail: pschulz@criba.edu.ar

Un sistema cataniónico está formado por un tensioactivo aniónico y uno catiónico. Por lo general estos sistemas son altamente insolubles en la proporción 1:1 y precipitan.

El sistema acuoso undecenoato de sodio (SUD) – bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) presenta un comportamiento atípico con formación de micelas a algunas proporciones, la aparición de un coacervato (dos fases líquidas de distinta composición en equilibrio) a concentración alta, y la aparición de un cristal líquido hexagonal cuando el coacervato se diluye. Este comportamiento es atribuido a la presencia de un doble enlace en el extremo distal de la cadena hidrocarbonada del SUD, que tiene cierta afinidad con el agua, pudiendo formar enlaces de H entre ésta y los electrones π del doble enlace. Esto hace que dicho extremo se sitúe preferencialmente en la interfase micela-agua, alterando la curvatura de dicha interfase, lo que favorece la formación de un cristal líquido hexagonal en lugar de uno laminar o de un precipitado cristalino.

B 55**ELECTROSTATICALLY SELF-ASSEMBLED STRUCTURES
GLUCOSE OXIDASE AND POLYMERS ONTO GLASSY
CARBON ELECTRODES OR LATEX NANOPARTICLES**Liliane Coche-Guerente^a, Nancy Ferreyra^b, and Pierre Labbé^a^aLaboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, UMR 5630, CNRS – Université Joseph Fourier, BP53, 38041 GRENOBLE Cedex 9.^bINFIQC, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

In the present work, we have investigated the LbL polyelectrolyte self-deposition for biosensing design and attempted to optimize the operational conditions for regulating the performance of enzyme electrode. Alternate layers of cationic polyelectrolyte poly (dimethyldiallylammonium) (PDDA⁺) and the glucose oxidase enzyme (GOD) have been assembled onto glassy carbon electrode (GCE) for use as a biosensing interface [5]. GOD has been electrically wired in the assembly by artificial soluble mediator exhibiting different electrical charges. The cyclic voltammogram obtained from GCE modified with the PDDA⁺/GOD assemblies provides the bioelectrocatalytic response of the film that is correlated to the amount of active enzyme immobilized on the electrode surface using the previous work of Moiroux and Savcant's group on the GOD multilayered assemblies [6]. We have demonstrated that the catalytic activity of the film depends on the electrical charge of the mediator and on the excess of charge of the multilayered film. For mediator whose electrical charge was identical to the matrix charge surface, electrostatic repulsions highly limited its access to the enzyme active sites. PDDA⁺/GOD were also self-assembled onto the surface of negatively charged latex nanoparticles. The resulting coated nanoparticles were subsequently deposited onto the electrode surface using the LbL method leading to high catalytic response of the biosensor.

B 56**ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS EN
CARBON ACTIVADO. CAPACIDAD DE ADSORCION Y
VOLUMEN MAXIMO DE MICROPOROS ACCESIBLES
A LOS ADSORBATOS**Elio E. Gonzo y Luis F. GonzoINIQUI – Facultad de Ingeniería – UNSaBuenos Aires 177 – A4402 FDC – SaltaE-mail: gonzo@unsa.edu.ar

Se estudió la capacidad de adsorción de un carbón activado preparado a partir de cáscara de mani y activado por ácido fosfórico (superficie específica 1716 m²/g), de soluciones acuosas de fenol, azul de metileno y ácido tánico; con el objeto de determinar la isoterna de adsorción que obedece cada uno de ellos. Para el caso particular del ácido tánico se obtiene una dependencia tipo sigmoide entre la cantidad adsorbida por gramo de sólido y la concentración de equilibrio de adsorbato. Este tipo de comportamiento es característico de los casos de fuerte interacción entre los complejos adsorbidos. Se plantea una dependencia del coeficiente de actividad del complejo adsorbido en función del grado de cubrimiento del carbón, que permite, luego de un análisis por desarrollo en serie, obtener la ecuación de la isoterna de adsorción que ajusta muy bien los datos experimentales y presenta un punto de inflexión. A partir de esta ecuación se obtienen los valores de los parámetros característicos del sistema como la constante de equilibrio de adsorción; la capacidad máxima de adsorción y la constante de la ecuación del coeficiente de actividad del complejo adsorbido en función del grado de cubrimiento. Utilizando la ecuación de Dubinin – Radushkevich se pudo determinar el volumen máximo de microporos accesibles a cada uno de los adsorbatos en función del tamaño de sus moléculas y su influencia en la capacidad máxima de adsorción del carbón activado de cada uno de ellos.

B57

**CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE TIOLES CARGADOS
SOBRE NANOPARTICULAS DE ORO**

Martín G. Bellino, Ernesto J. Calvo, Gabriel J. Gordillo

**INQUIMAE, DQIAQF, FCEN – Universidad de Buenos Aires. C. Universitaria.
Pabellón II. AR-1428 Buenos Aires. Argentina . Email: mbellino@qi.fcen.uba.ar**

En los últimos años se dedicaron importantes esfuerzos en la búsqueda de coloides con superficies bien caracterizadas con el fin de poder construir materiales nanoestructurados con diversas aplicaciones. En este trabajo se han funcionalizado nanopartículas de oro coloidal (diámetro: 20 nm) con alcanotioles de cadena corta, mercaptopropansulfonato (MPS) y mercaptoetilamina (MEA), en solución acuosa. Ambos alcanotioles de cadena corta, independiente de su carga, llevan al corrimiento hacia el azul con el decrecimiento simultáneo de intensidad de la banda del plasmón superficial de las nanopartículas de oro a 530 nm. Las cantidades adsorbidas (cubrimiento superficial) y la cinética de adsorción de estos tioles sobre las nanopartículas de oro han sido seguidas midiendo la atenuación de la banda del plasmón superficial a 530 nm. Graficando la absorbancia a 530 nm y a 800 nm en función de la cantidad de tiol agregado se obtuvieron curvas de titulación de la superficie libre. El máximo cubrimiento superficial obtenido es coincidente con el informado en bibliografía para la adsorción de alcanotioles en electrodos planos de Au. Desde el punto de vista cinético se ha encontrado que la carga del tiol determina la velocidad global del proceso de derivatización, consistente en etapas consecutivas de adsorción y floculación. Esto se debe a la existencia de interacciones electrostáticas entre los tioles y las nanopartículas cargadas negativamente durante su formación. En el caso de MPS, nuestros resultados muestran que la cinética está determinada por la etapa de adsorción. Inversamente en el caso de MEA el paso de adsorción es muy rápido debido a la atracción electrostática, razón por la cual la etapa determinante es la de floculación.

B 58

**CARACTERIZACION QUIMICA DE SUELOS DE LA
PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO**

Héctor Tevez[#] y María dos Santos Afonso

**DQIAQF, INQUIMAE, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria – Pabellón II – 3er. piso
- (C1428EHA) Buenos Aires – Argentina – e-mail: dosantos@qi.fcen.uba.ar.**

**[#]: Facultad de Agronomía y Agroindustrias – UNSE
(4200) Santiago del Estero - Argentina**

Los herbicidas son compuestos químicos ampliamente usados en la agricultura y son contaminantes de sedimentos, suelos, y aguas naturales superficiales y subterráneas. Cuando son aplicados a los suelos su actividad herbicida decrece debido a la degradación microbiana y/o a los procesos de adsorción sobre los constituyentes de los suelos por lo que es de suma importancia disponer de una buena caracterización de los mismos como paso previo al estudio de la fisicoquímica del proceso de adsorción.

En el sistema en estudio las fases sólidas son suelos de la Provincia de Santiago del Estero. Estos suelos corresponden a sitios caracterizados como depresión, ladera y planicie. Por cada sitio se tomaron muestras de tres horizontes a las que se les realizó una separación gravimétrica por tamaño de partícula y luego fueron cuantificadas por EDAX y Difracción de Rayos X utilizando el método de Rietveld. Se determinó el contenido de MO y Fe medido con citrato y ditionito.

La carga superficial se midió por titulación potenciométrica de las fases sólidas a fuerzas iónicas de 0.1 M, 0.01 M y 0.001 M y se determinaron los puntos de carga cero de las fracciones de suelos libres. Todas las medidas se realizaron en condiciones controladas de temperatura y concentración.

B 59**SIMULACION DE MONTE CARLO DE PEQUEÑAS ISLAS ADSORBIDAS SOBRE SUPERFICIES (111).**

Mariana I. Rojas, Mario G. Del Pópolo y Ezequiel P. M. Leiva
INFQC. Unidad de Matemática y Física, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad
Nacional de Córdoba (CP. 5000) Córdoba, Argentina.
e-mail: mariana@umf.fcq.unc.edu.ar

La formación de islas metálicas sobre la superficie de un metal representa una etapa importante en el crecimiento de una fase para el caso homoepitaxial, o la aparición de una nueva fase para el caso heteroepitaxial. Por esta razón, las formas de equilibrio de islas han sido el sujeto de extensa investigación tanto en el campo teórico como experimental. Sin embargo, no es frecuente la simulación de estos sistemas con potenciales que representen el enlace metálico en forma realista. El propósito del presente trabajo es formular un modelo para la estimación de la energía de formación de borde a partir de simulaciones de Monte Carlo con potenciales del método del átomo embebido, y realizar cálculos para algunos sistemas típicos. Nosotros presentamos aquí resultados para sistemas homoatómicos Cu/Cu(111); Ag/Ag(111) y heteroatómico Ag/Pt(111) para una serie de islas de tamaño creciente (10 - 100 átomos).

En todas las islas de Ag/Pt(111) consideradas, no se observó crecimiento pseudomórfico sino estructuras expandidas que tienden a comprimirse con el incremento del tamaño de la isla. Los sistemas homoepitaxiales estudiados presentaron una contracción en los bordes de acuerdo con lo esperado siguiendo con la conservación del orden de enlace, ya que los átomos en el extremo están menos coordinados y la fuerza del enlace se incrementa. También se estudió para estos sistemas el cambio del estrés superficial con el aumento del tamaño de la isla.

B 60**CARACTERIZACION DE MICROEMULSIONES ACUOSAS Y NO ACUOSAS DE AOT UTILIZANDO AL PRODAN COMO MOLÉCULA PRUEBA**

M. Novaira, F. Moyano, R.D. Falcone, M.A. Biasutti, J.J. Silber N. M. Correa,
Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3. (5.800)
Río Cuarto. Argentina. Phone/fax: 54-358-4676233 E-Mail: jsilber@exa.unrc.edu.ar

Las micelas inversas son agregados que se forman cuando moléculas anfífilas se disuelven en solventes no polares. Generalmente se utiliza al agua como solvente polar y al 1,4 - bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) como molécula anfífila. En los últimos años el agua ha sido reemplazada por solventes polares que poseen constantes dieléctricas relativamente altas y son inmiscibles en el solvente hidrocarbonado: Etilenglicol(EG), formamida(FA), glicerol(GLY), dimetilacetamida(DMA) y dimetilformamida(DMF). En este trabajo se investigó el comportamiento de la molécula prueba 6-propionil-2-dimetilamino naftaleno (prodán) en micelas inversas formadas con n-heptano/ AOT/solvente polar (agua, EG, FA, DMF, DMA, GLY) a través de espectroscopia UV-visible, técnica de fluorescencia en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Los tiempos de vida de fluorescencia fueron obtenidos a partir de medidas de conteo de fotón único. Las experiencias se realizaron variando la concentración de surfactante, a una relación $W = [\text{solvente polar}] / [\text{AOT}]$ fija y variando el W a una $[\text{AOT}]$ constante. Cuando el solvente polar agregado es agua o solventes polares dadores de hidrógeno, no se observan cambios en los espectros de absorción al variar la $[\text{AOT}]$. Sin embargo, su espectro de fluorescencia cambia drásticamente. Con agua como solvente polar, se observa la aparición de dos bandas nuevas al variar la concentración de surfactante. Se estudió la posibilidad de que la molécula prueba este emitiendo desde un estado TICT (estado excitado de transferencia de carga). Por el contrario, cuando el solvente polar es no dador de hidrógeno, se observan corrimientos espectrales tanto por absorción como por emisión. Se caracterizan todas las especies presentes por medidas de conteo de fotón único.

B 61

**EFECTO DE LA INCORPORACIÓN SIMULTANEA DE
Mn(II) Y Al(III) EN LA SÍNTESIS
Y REACTIVIDAD DE GOETITA**

Lorena LATINI, Mariana ALVAREZ y Elsa H. RUEDA

Departamento de Química - UNS. Avenida Alem 1253 (8000) Bahía Blanca

E-mail: alvarezm@criba.edu.ar

El grado de incorporación de iones metálicos dentro de la estructura de óxidos de hierro es de interés en disciplinas bastante divergentes: ciencia del suelo, medio ambiente y materiales. En suelos, las goetitas sustituidas con metales están ampliamente distribuidas: la incorporación de iones extraños es importante porque altera las propiedades de la goetita tales como su comportamiento de disolución. En el medio fuertemente alcalino de un repositorio para desechos radiactivos, los radionucleidos liberados por lixiviación de los desechos en aguas subterráneas pueden ser inmovilizados en las estructuras de los óxidos de Fe formados como resultado de la corrosión del contenedor de acero de los desechos. Si bien existen numerosas investigaciones sobre óxidos sustituidos con un catión extraño, para suelos y repositorios de desechos radiactivos se tornan relevantes las investigaciones sobre la captación simultánea de varios iones.

El presente trabajo estudia la incorporación simultánea de dos iones (Mn y Al) dentro de la estructura de la goetita formada a partir de ferrihidrita. Esos iones están asociados con los óxidos de Fe en suelos y sedimentos y los efectos de los iones individuales sobre las cinéticas y productos de cristalización de la ferrihidrita ya han sido investigados. Se sintetizaron muestras con distintas relaciones molares de Mn, Al y Al+Mn, hasta un máximo de 12 %, se sometieron a análisis químicos y se comprobó la incorporación total de ambos iones, sin competitividad. Los estudios de difracción demuestran la existencia de una única fase, goetita. La caracterización de los óxidos se complementó con estudios de reactividad ácida a 45°C, para evaluar la simultaneidad de los efectos contrapuestos del Mn y Al, ya estudiados individualmente.

B 62 RETIRADO

B 63

**DETERMINACIÓN DE INTERACCIONES Y
SOLUBILIZACIÓN DE HUÉSPEDES EN DENDRÍMEROS**

Luciana A. Fernandez, Marisa R. Santo, Juana J. Silber

Dpto de Química. Fac. de Cs Exactas. UNRC.

Agencia postal N° 3 (5800) Río Cuarto.

E-mail: msanto@exa.unrc.edu.ar.

Los dendrímeros son un tipo de macromoléculas, altamente ramificadas con estructuras bien definidas y gran simetría. Son polímeros compuestos por un corazón central al cual se unen en forma covalente unidades de monómeros, llamadas generaciones (G) y pueden contar con diferentes grupos terminales. Su estudio despierta particular interés porque muchos de ellos poseen una estructura interna que mimetiza la estructura tridimensional de biomacromoléculas como proteínas y enzimas. Debido a sus particulares características, los dendrímeros son actualmente estudiados para un gran número de aplicaciones: reconocimiento molecular, desarrollo de nuevos materiales, agentes antimicrobianos y como transportadores de drogas.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades físicoquímicas de las cavidades interiores de Starburst dendrímeros de poliamidoamina y de dendrímeros de polipropilimidato, de generación G=1, G=2 y G=2.5. Se analizó la polaridad y accesibilidad de estas macromoléculas mediante el uso de espectroscopia U.V. visible y fluorescencia, empleando hidrocarburos aromáticos policíclicos como moléculas prueba. Así mismo se evaluaron las interacciones existentes en las cavidades interiores como en sus grupos terminales.

Los resultados obtenidos indican que las cavidades hidrofóbicas del dendrímero favorecen el encapsulado de las moléculas huésped utilizadas. El grado de asociación dendrímero-huésped se modifica con las diferentes generaciones y con las características de las unidades de ramificación que definen la estructura interna de cada dendrímero.

B 64

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE OLEATO DE ETILO
UTILIZANDO LIPASA SOPORTADA EN POLIPROPILENO**

M. L. FORESTI, G. TRUBIANO, D. BORIO, A. ERRAZU

y M. L. FERREIRA

PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, Bahía Blanca.

E-mail: mlferreira@plapiqui.edu.ar

Este trabajo presenta resultados de la reacción de síntesis de oleato de etilo a partir de ácido oleico y etanol utilizando como catalizador una lipasa de *Candida Rugosa*, soportada en polipropileno. La reacción se llevó a cabo en un medio libre de solvente, a 45 °C, siendo el ácido oleico el solvente al encontrarse en mayor proporción. Se utilizaron viales de 10 mL, con agitación magnética y un volumen total de reacción no mayor a 5 mL, con razones molares EtOH/ácido variables (de 0.5 a 2). La lipasa de *Candida Rugosa* debe activarse mediante el contacto con una interface polar-no polar (activación interfacial). La activación interfacial conlleva un cambio conformacional de una forma inactiva de la lipasa a una activa. La utilización de un soporte hidrofóbico como propileno y el procedimiento de adsorción de la lipasa sobre polipropileno en un medio acuoso permite la activación interfacial. Se presentan resultados de estudios del efecto del tiempo de interacción lipasa-polipropileno y de la temperatura de adsorción (ambiente ó -5 a 0°C). También se analizaron distintos pretratamientos del soporte para optimizar el contacto con la lipasa. Los datos de conversión a oleato de etilo se obtuvieron por titulación con KOH del ácido oleico remanente. Dado que la actividad del agua en el medio sin solvente es muy importante para la activación de la enzima, también se estudió el efecto del agregado de agua, de 5 a 20 % de la masa del ácido oleico utilizado. Se estudió el efecto del pretratamiento de la lipasa soportada con polietilenglicol (PEG, polímero hidrofílico) en medio de pH 7, en una etapa previa a la reacción de síntesis. Los resultados permitieron concluir que el polipropileno es un soporte interesante para lipasas, en particular si se utiliza un pretratamiento con PEG.

B 65

COMPORTAMIENTO DE LA CASEINA EN MEDIO HOMOGÉNEO Y EN MICELAS INVERSAS DE AOT

M. Alicia Biasutti, N. Mariano Correa, J.J. Silber

Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto.

Agencia Postal N°3. (5.800) Río Cuarto. Argentina. Phone/fax: 54-358-4676233

E-Mail: abiasutti@exa.unrc.edu.ar

Las proteínas sufren cambios en su estado natural por la acción del surfactante. El objetivo de la presente contribución, es estudiar el proceso de autoagregación de κ -Caseína en agua y su comportamiento en micelas inversas de n-alcano / AOT / Agua, con el propósito de inferir la influencia del medio micelar sobre la estructura de la proteína. El estudio fue llevado a cabo por espectroscopia de absorción UV - Visible, técnicas de fluorescencia en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Los tiempos de vida de fluorescencia fueron obtenidos a partir de medidas de conteo de fotón único, "single photon counting". El proceso de autoagregación también fue estudiado por anisotropía de fluorescencia en estado estacionario. La dinámica rotacional fue investigada a través del tiempo de correlación rotacional (ϕ) obtenido por anisotropía de fluorescencia resuelta en el tiempo.

En agua, el proceso de agregación de la proteína, fue detectado por medidas de absorción, emisión y anisotropía. Se obtuvo un valor de la concentración micelar crítica (CMC) de la proteína de $\sim 1 \times 10^{-4}$ M.

Se determinaron los tiempos de vida de fluorescencia del monomero y del agregado de la proteína. En el medio micelar, en el mismo rango de concentración de proteína estudiado en agua, la misma está siempre agregada. Los valores de tiempo de correlación rotacional obtenido en las micelas inversas es menor que el obtenido en agua, lo cual estaría indicando, que el medio micelar está ejerciendo una fuerte influencia en el proceso de agregación de la κ -Caseína.

B 66

ESTUDIO DE LA PARTICIÓN DE o-NITROANILINA EN MICELAS INVERSAS NO ACUOSAS DE AOT

N. Mariano Correa, M. Alicia Biasutti, J. J. Silber

Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto.

Agencia Postal N°3. (5.800) Río Cuarto. Argentina. Phone/fax: 54-358-4676233

E-Mail: abiasutti@exa.unrc.edu.ar

Las micelas inversas son agregados que se forman cuando moléculas anfífilas se disuelven en solventes no polares. La mayoría de los estudios realizados en estos sistemas, utilizan al agua como solvente polar y al 1,4 - bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) como molécula anfífila. En los últimos años, el agua ha sido reemplazada por solventes polares que, al igual que el agua, poseen constantes dieléctricas relativamente altas y son inmiscibles en el solvente hidrocarbonado. Entre ellos podemos citar: Etilenglicol (EG), formamida (FA), glicerol (GLY), dimetilacetamida (DMA) y dimetilformamida (DMF).

El objetivo de la presente contribución es determinar el reparto de la molécula prueba o-nitroanilina (oNA) entre la fase orgánica y la interfase micelar en micelas inversas no acuosas formadas por: n-heptano / AOT / solvente polar a través de espectroscopia UV-visible e inferir la influencia de los solventes polares sobre las siguientes interacciones: soluto - solvente, solvente - AOT y soluto - AOT. Se encontró que, a medida que la [AOT] se incrementa, a una relación de $W_s = [\text{solvente polar}] / [\text{AOT}]$ constante, la intensidad de la banda a $\lambda_{\text{max}} = 376$ nm, la cual es característica en n-heptano, decrece y se observa la aparición de una nueva banda alrededor de $\lambda_{\text{mic}} = 400$ nm. La presencia de un claro punto isobéptico, estaría indicando un equilibrio entre la oNA libre y la unida a la interfase micelar. Los cambios espectrales permitieron determinar la constante de reparto (K) la cual sigue el siguiente orden: DMF \sim DMA $>$ FA $>$ EG $>$ agua $>$ GLY. El orden encontrado se puede justificar teniendo en cuenta las interacciones antes mencionadas.

B 67

MEMBRANAS Y PELÍCULAS DE SnO₂ PREPARADAS POR TÉCNICAS SOL-GEL

Ismael O. Fábregas, Karina Lobasso, Roberto J. Candal
INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA

Ciudad Universitaria, Pab. 2, Buenos Aires, CP 1428 candal@qi.fcen.uba.ar

El SnO₂, puro o dopado con otros elementos, es un material clave para el desarrollo de numerosos dispositivos basados en películas semiconductoras (sensores de gases, vidrios conductores, películas reflectoras al IR). La metodología *Sol-Gel* es ideal para preparar películas y membranas de relativamente alta área superficial. Las propiedades fisicoquímicas de estas películas dependen del proceso de preparación: tipo de sol, método de aplicación, tratamiento térmico, entre otros.

En este trabajo se comparan dos métodos de síntesis de soles de SnO₂, basados en la hidrólisis de precursores apropiados (SnCl₄·5H₂O y Sn(t-AmilO)₄), precipitación y posterior peptización con soluciones de NH₃ o TEA (hidróxido de tetraetil amonio). A partir de estos soles se prepararon membranas autosoportadas y películas de SnO₂ sobre vidrio (por *dip-coating*). En presencia de TEA se obtuvieron soles con un volumen de gelificación mucho menor que en presencia de NH₃, y membranas de mayor área superficial. Los estudios por espectroscopía IR, indican que el TEA no se elimina en las etapas de lavado quedando retenido en la membranas. Debido a su presencia sobre las partículas de SnO₂, se obtienen membranas con una microestructura más abierta que en el caso del NH₃. Por TGA y DTA se determinó que la materia orgánica se pierde a 300 °C en un proceso que contempla varias etapas. En lo que respecta a la preparación de películas, los soles peptizados con TEA solo se adhirieron al soporte con dificultad, mientras que los soles obtenidos a partir de alcóxidos produjeron películas más delgadas que los obtenidos a partir de sales inorgánicas (100 nm). Estos resultados son consecuencia de la presencia de grupos alquílicos sobre la superficie de las partículas del sol, lo que aumenta su hidrofobicidad, disminuyendo la afinidad por el sustrato hidrofílico. El espesor de las películas se determinó por técnicas gravimétricas y por SEM, con resultados concordantes.

B 68

SUSTITUCIÓN PARCIAL DE La POR Ca EN PEROVSKITAS LaCoO₃. CORRELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD EN LA COMBUSTIÓN DE COV, PROPANO

Nora A. Merino, Paul Grange, Luis E. Cadús

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad
Nacional de San Luis (UNSL), Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina

E-mail: lcadus@unsl.edu.ar

Las perovskitas tipo ABO₃ son de gran interés para su aplicación como catalizadores para la combustión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). El desarrollo de procesos de combustión de COV a altas temperaturas requiere de catalizadores resistentes, capaces de mantener sus características texturales y fisico-químicas. La sustitución parcial del catión A por otro A₁ puede contribuir a dicha estabilización textural. No obstante, parámetros tales como la carga y el radio iónico de A₁ pueden introducir modificaciones estructurales. Estas modificaciones pueden influir sobre el comportamiento catalítico cambiando el nivel de conversión para una dada temperatura.

Las perovskitas LaCoO₃ y La_{1-x}Ca_xCoO₃ fueron sintetizadas por el método del citrato a partir de las sales solubles en agua de cada elemento. En este trabajo se ha sustituido el catión La con tres cantidades del catión Ca, 20, 40 y 50%, obteniéndose los catalizadores La_{1-x}Ca_xCoO₃. Las superficies específicas antes y después de test catalítico no sufrieron modificaciones. La caracterización por medio de Difracción de Rayos X ha permitido por un lado conocer los parámetros de celda como así también generar los datos para la determinación de cada estructura por medio de modelación con Rietveld. Los resultados de evaluación catalítica en la combustión total de propano muestran un notable incremento de la actividad con la carga de calcio. Estos resultados son discutidos sobre la base de los cambios estructurales inducidos por la carga del catión Ca.

B 69

CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. INFLUENCIA DEL NIVEL DE SUSTITUCIÓN DE LANTANO POR CALCIO

Nora A. Merino, Paul Grange, Luis E. Cadús

**Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina,
E-mail lcadus@unsl.edu.ar**

La combustión catalítica es de gran interés científico y tecnológico en relación con los graves problemas de contaminación del aire. Particularmente es una de las alternativas de eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Los catalizadores típicos de COV contienen metales nobles (Pt, Pd) los que son caros y sujetos a desactivación por envenenamiento. La posibilidad de recuperación energética a partir de una reacción exotérmica ha promovido los estudios sobre catalizadores resistentes a altas temperaturas, tales como perovskitas.

La preparación de las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ fue realizada por el método del citrato, con $x = 0.2, 0.4$ y 0.5 y calcinadas a 700°C . El objetivo de este trabajo es describir estos catalizadores discutiendo los resultados de caracterización en términos de la carga del catión Ca sustituyente. La combustión total de propano es usada como reacción test. Se caracterizaron mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) a temperatura ambiente y temperatura de reacción (380°C). Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Laser Raman y Potencial Z. La introducción de cantidades diferentes de calcio promueve modificaciones no solo de la estructura sino del potencial redox del catalizador y de sus características superficiales. Los resultados de caracterización permiten discutir las modificaciones en las propiedades de las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ y en la performance catalítica.

B70

CATALIZADORES DE BARIO SOPORTADO COMO TRAMPAS DE NO_x PARA GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL

Viviana G. Milt, Ezequiel Banús, Ramiro Serra y María A. Ulla

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina
E-mail: vmilt@fiqus.unl.edu.ar**

Una alternativa para la eliminación del NO de los gases de escape de motores diesel consiste en el empleo de "Trampas catalíticas de NO_x ", donde se promueve la oxidación del NO a NO_2 con un metal noble y luego se entrapa el NO_2 al formarse un nitrato por reacción con un óxido. Se investigó la adsorción de NO_2 para Ba soportado sobre ZrO_2 ó CeO_2 usando una Microbalanza Cahn. Se prepararon los catalizadores $\text{Ba}(x)/\text{ZrO}_2$ por impregnación húmeda. Para $x \geq 6$ se encontró por DRX que el Ba está como BaCO_3 . Se comparó la capacidad de adsorción de NO_2 entre Ba/ZrO_2 y $\text{Ba}/(16)\text{CeO}_2$ (donde se encontró por FTIR que el Ba se halla como BaCO_3). Para $\text{Ba}(16)/\text{CeO}_2$ se encontró una adsorción moderada de NO_2 a 70°C , y al calentar en NO_2 hasta 490°C se observó un marcado incremento de la adsorción de NO_2 , ocurriendo la transformación $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, estable al calentar en He hasta 490°C . Para Ba/ZrO_2 se observó una mayor adsorción a 70°C . Para $x \geq 16$ el comportamiento fue similar a cuando se usó CeO_2 como soporte, siendo más marcada la interacción del Ba con el NO_2 . Mientras que para $x \leq 9$ se observó un comportamiento diferente: al calentar en NO_2 disminuyó la cantidad de NO_2 adsorbido. Esto estaría asociado a la mayor capacidad de adsorción de NO_2 a baja T de ZrO_2 y a la formación de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a alta temperatura, el cual se descompone parcialmente al calentar en atmósfera de He hasta 490°C , lo que potencia su empleo como trampa catalítica.

B 71**COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN:
ANÁLISIS TÉRMICO DE K(x)/La₂O₃****Viviana G. Milt y Eduardo E. Miró****Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-
CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.****E-mail: vmilt@fiqu.unl.edu.ar**

Los óxidos de potasio soportado sobre La₂O₃ resultan catalizadores promisorios para la eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel. Para estudiar las transformaciones de fases que ocurren durante la reacción de combustión de hollín, se prepararon catalizadores K(x)/La₂O₃ agregando una solución 0,1 N de KOH a La₂O₃ para obtener x = 0, 4,5, 7,5 y 10, donde x = %p K. Los catalizadores se calcinaron a 400 ó a 700°C. El hollín se obtuvo por quemado de diesel fuel comercial en un vaso de precipitados y posterior secado en estufa a 120°C, mezclándose con los catalizadores en relación 1:20. Las técnicas empleadas fueron Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Adsorción de CO₂ en Microbalanza Cahn. Se encontró que para La₂O₃, los procesos La(OH)₃→LaO(OH) y LaO(OH)→La₂O₃ ocurren ca. 360 y 500°C, respectivamente. La presencia de K provoca un corrimiento de estos picos endotérmicos a mayores temperaturas. Por otro lado, en todos los sólidos estudiados los oxicarbonatos se descomponen entre 550 y 800°C. Los resultados de microbalanza indican que el CO₂ reacciona con los catalizadores estudiados en forma masiva formándose carbonatos, dependiendo del contenido de K y de la temperatura de calcinación. Cuando x=4.5, se obtiene un cubrimiento parcial de la superficie con K, incrementándose la basicidad del sólido y por lo tanto su capacidad para formar oxicarbonatos. No obstante, cubrimientos superficiales mayores (que se obtienen con mayores cargas de K o calcinando a mayor temperatura) resultan en una inhibición de esta capacidad.

B 72**MODIFICACION QUIMICA DE COPOLIMEROS
ESTIRENO-BUTADIENO- ESTIRENO****V.L. LASSALLE, M.D. FAILLA, E.M. VALLÉS****PLAPIQUI, Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS/CONICET,
C.C 717 - (8000) Bahía Blanca, ARGENTINA.****e - mail: mfaila@plapiqui.edu.ar**

En este trabajo se explora la posibilidad de funcionalizar copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) con anhídrido maléico y ácido N-carbamilmaleámico con el propósito de modificar sus propiedades superficiales y de adhesión. Los polímeros SBS se usan ampliamente en diversas aplicaciones, principalmente relacionadas a la industria del caucho (rodados, suelas zapatos, etc), de adhesivos y de recubrimientos orgánicos.

El método de funcionalización consiste en incorporar los agentes funcionalizantes a la cadena polimérica mediante el mecanismo radicalario. El estudio se centró en evaluar el efecto de las condiciones de reacción (en particular la concentración y tipo de monómero) sobre las propiedades superficiales y de adhesión de los cauchos SBS modificados.

Se utilizó espectroscopía de FTIR -ATR para verificar que el injerto de los monómeros se produce, siguiendo la evolución de las bandas de absorción características de los grupos funcionales que poseen. Como técnica complementaria, además, se utilizó espectroscopia XPS (x Ray Photoelectron Spectroscopy) para determinar la composición química superficial de los polímeros modificados. Se empleó la técnica de ángulo de contacto para caracterizar la superficie de los materiales en términos de la energía superficial la cual se estimó siguiendo la aproximación de Owens y Wend. También se realizaron test de adhesión, ensayos de fuerza de pelado en T, con el objeto de evaluar la diferentes propiedades de adhesión de los SBS modificados respecto del material puro.

B 73**ADSORCION DE ACIDO MERCAPTOPROPIONICO SOBRE Au(111). ESTUDIO MECANICO CUANTICO****E. PANUNZIO MINER¹, E. M. PATRITO¹ Y P. PAREDES OLIVERA²**

¹Departamento de Físicoquímica y ²Unidad de Matemática y Física. INFIQC.
 Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. (5000) Córdoba.
 E-mail: patricia@fcq.unc.edu.ar

Las capas autoensambladas de alcanotioles cuyo grupo terminal es un ácido carboxílico permiten una gran versatilidad en el diseño de estructuras supramoleculares. Las biomoléculas se adsorben sobre estas monocapas por interacción entre los grupos amino periféricos y el grupo COOH. También pueden acoplarse distintas moléculas sobre estas superficies por formación de enlaces covalentes via formación de amidas y ésteres. Cuando el grupo terminal está ionizado, se produce la adsorción de cationes. En el caso de los cationes de metales pesados, la interacción es muy fuerte y permite la formación de multicapas por deposición alternada de cationes y moléculas bifuncionales (ácidos difosfónicos, dicarboxílicos, etc.).

En este trabajo se investigó el efecto del grupo terminal en la estabilización de monocapas de ácido mercaptopropionico (MPA) adsorbidas sobre Au(111). Se consideraron también los cambios estructurales y energéticos que sufren las monocapas por adsorción de distintos cationes metálicos. Se realizaron cálculos periódicos a nivel de teoría de funcional de densidad en los que el metal fue descrito por hasta 5 capas de átomos. Para cuantificar las interacciones entre las cadenas se realizaron cálculos a nivel de teoría de perturbación de Moller Plesset sobre conglomerados de MPA de distinto tamaño.

B 74**COMPORTAMIENTO DE LA MOLÉCULA PRODAN EN VESÍCULAS GRANDES UNILAMINARES DE DOPC Y EN MEDIO HOMOGÉNEO****F. Moyano, M. A. Biasutti, J.J. Silber, N. M. Correa**

Dpto de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3. (5.800)
 Río Cuarto. Argentina. Phone/fax: 54-358-4676233 E-Mail:

mcorrea@exa.unrc.edu.ar

Las moléculas de fosfolípidos cuando son disueltas en agua, forman espontáneamente una bicapa lipídica completamente cerrada y selectivamente permeable denominada liposoma o vesícula. Es por esta razón que la mayoría de las propiedades de las membranas han sido obtenidas utilizando como modelos dichos agregados ya que son los que mejor se asemejan a una célula biológica. En este trabajo se investigó el comportamiento de la molécula prueba 6-propionil-2-dimetilamino naftaleno (prodán) en agua y en vesículas unilaminares grandes formadas por el fosfolípido dioleoil fosfatidil colina (DOPC) a través de espectroscopia UV-visible, técnica de fluorescencia en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Los tiempos de vida de fluorescencia fueron obtenidos a partir de medidas de conteo de fotón único, "single photon counting". Las vesículas unilaminares fueron preparadas por el método de extrusión pasándolas a través de membranas de policarbonato de 200 nm.

Los estudios se realizaron variando la concentración de DOPC a una [Prodán] constante y varia la concentración de molécula prueba a una [DOPC] fija. Se observa que la moléculas de prodán si un proceso de agregación en agua caracterizándose al agregado y al monomero por las técnicas conteo de fotón único y de depolarización.

Las experiencias realizadas en la vesículas, muestran que, la molécula de prodán se ubica en un entorno polar de la bicapa no observándose la agregación de la misma como fue observado en medio homogéneo. Se reportan datos de la micropolaridad de la bicapa lipídica.

B 75

**ESTUDIO A TRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA FTIR Y
¹HNMR DE LA SOLUBILIZACION DE FORMAMIDA Y
FORMAMIDA - AGUA EN MICELAS INVERSAS DE AOT**

N. M. Correa¹, J.J. Silber¹ Omar A. El Seoud²

**Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3. (5.800)
Río Cuarto. Argentina. Phone/fax: 54-358-4676233**

**²Instituto de Química. Universidade de Sao Paulo. C.P. 26.077,05513-970. S.P. Brazil.
E-Mail: mcorreia@exa.unrc.edu.ar**

Las micelas inversas son agregados que se obtienen cuando se disuelve una molécula de surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. Dichos agregados son, en general, esféricos y son capaces de disolver una cantidad apreciable de agua en su interior. En los últimos años se ha comenzado a investigar la posibilidad de buscar algún otro solvente polar que reemplace al agua para formar lo que se denomina microemulsiones o micelas inversas no acuosas. Dichos solventes deben ser altamente insoluble en el solvente orgánico no polar. Los más utilizados son: glicerol (Gy), etilenglicol (EG), formamida (FA). Uno de los surfactantes más utilizados para este tipo de estudios es el 1,4-bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT). En el presente trabajo se estudio y comparo la interacción existente entre el agua, FA y FA-agua, con el surfactante AOT en las micelas inversas formadas por: isoocetano/AOT/agua, isoocetano/AOT/FA, isoocetano/AOT/FA-W a través de técnicas no invasivas como son la espectroscopia infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de protón (¹HNMR). Se estudio el efecto de la variación del $W_s = [\text{Solvente polar}]/[\text{AOT}]$ utilizando FA monodeuterada (FAD). Los resultados encontrados por ambas técnicas muestran que, la interacción existente entre la FA y la cabeza polar del surfactante es del tipo electrostática con el contraión Na⁺, a diferencia de la que sufre el agua que es del tipo puente de hidrógeno con el grupo sulfonato del AOT. Debido a dicha interacción, la molécula de FAD en el interior micelar, se encontraría "congelada" observándose un isomerismo cis - trans.

B 76 RETIRADO

B 77

MONITOREO ELECTROQUÍMICO DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES EN ENVASES PARA ALIMENTOS

P. G. Leon, E. B. Castro, S. G. Real y E. C. Bucharsky

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP.

Suc. 4, CC16 (1900), La Plata

bcastro@inifta.unlp.edu.ar

El proceso de corrosión en envases metálicos está determinado por la interacción entre el material del envase y el contenido del mismo. En el caso de envases de hojalata la protección anticorrosiva está dada por un recubrimiento pasivante a base de óxidos de Cr y un barnizado epoxi-fenólico.

El proceso de corrosión en la interfase metal / barniz está determinado por el transporte de electrolito a través del polímero. El mecanismo de transporte de agua está asociado a los procesos de convección a través de poros e imperfecciones y de difusión a través del material orgánico. La convección da origen al inicio de la corrosión y así al establecimiento de un potencial mixto definido a tiempos cortos. La difusión produce cambios en la permitividad eléctrica del polímero a tiempos más largos, lo cual conduce a un aumento en la capacidad eléctrica del sistema. Este fenómeno puede monitorearse mediante medidas de impedancia a distintos tiempos de inmersión.

Este trabajo es un estudio del comportamiento electroquímico de envases de hojalata utilizados para tomates. Se realizaron medidas de impedancia a distintos tiempos de inmersión, intentándose reproducir experimentalmente las condiciones reales. La interpretación de estas medidas en términos de un adecuado modelo de la interfase permitió monitorear en función del tiempo parámetros tales como: capacidad eléctrica del barniz, resistencia eléctrica asociada a poros e imperfecciones, área metálica expuesta y velocidad del proceso de corrosión. Esto permite predecir si el envase resistirá las condiciones de almacenamiento hasta la fecha de vencimiento indicada.

B 78

PELÍCULAS DE SnO_2 PREPARADAS POR SOL-GELS SPRAY-PIRÓLISIS

Ismael O. Fábregas⁽¹⁾, Luis Reyes⁽²⁾, Roberto J. Candal⁽¹⁾ y Juan Rodríguez⁽²⁾

⁽¹⁾ INQUIMAE, UBA, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

E-mail: candal@qi.fcen.uba.ar

En este trabajo se estudia la preparación de películas a partir de soles de SnO_2 utilizando el método conocido como spray-pirólisis. Como soporte se utilizaron tablas de alúmina con contactos y calefactores de oro.

Se prepararon soles de SnO_2 puro y dopado con Sb(V) o Al (III), por precipitación seguida de peptización en solución amoniacal de mezclas adecuadas (2% mol/mol) de $\text{Sn}(\text{t-OAmil})_4$, SbCl_5 o $\text{Al}(\text{s-But})_3$, en heptano. Los soles se purificaron por centrifugación y lavado.

El proceso desarrollado consiste en rociar el sol de SnO_2 sobre el soporte caliente. Por evaporación del solvente se produce la rápida gelificación, secado y sinterizado de las partículas entre sí y con el soporte. Las condiciones óptimas fueron: aplicación de 12 mL/hr de sol, con el sustrato a 130 °C, seguido de tratamiento térmico a 400 °C. La ventaja de este procedimiento es que evita trabajar directamente con SnCl_4 , disminuyendo drásticamente la producción de HCl durante la síntesis.

La morfología de las películas se estudió por SEM. Se analizó la performance de las películas como sensoras de etanol, estudiándose la influencia del espesor de la película, la temperatura de operación y el dopado sobre la resistencia eléctrica de los dispositivos. Se obtuvo una respuesta lineal en un intervalo comprendido entre 50 y 300 ppm de etanol. La presencia de Sb(V) aumenta mucho la conductividad de las películas pero a expensas de la sensibilidad. Los resultados se discuten en términos de la oxidación catalítica de etanol sobre la superficie del SnO_2 , con consumo de oxígeno adsorbido y consecuente disminución de la capa de agotamiento.

B 79

**PROPIEDADES SENSORAS DE PELÍCULAS DELGADAS
DE SnO₂ PREPARADAS POR SOL-GEL**

Carlos Alcober, Roberto J. Candal, Martín Negri, Virginia Diz y Rocío Matienzo

**D.Q.I.A. y Q.F. - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. U.B.A.
Pabellón II, Ciudad Universitaria, C1428EHA. Buenos Aires, Argentina.**

E-mail: alcober@qi.fcen.uba.ar

El SnO₂ es uno de los materiales más utilizados en la construcción de dispositivos sensores para gases. Tanto las propiedades de estos dispositivos (sensibilidad, selectividad, temperatura de operación), como el mecanismo por el que actúan depende fuertemente de las propiedades químicas y estructurales del material: grado y tipo de dopantes, espesor de la película y microestructura. Con el objeto de comprender la influencia de las variables antes mencionadas sobre el desempeño de los sensores, hemos diseñado dispositivos sensores de película delgada construidos utilizando metodología sol-gel. Esta técnica es apropiada para controlar variables tales como espesor, microestructura y contenido de dopantes.

La caracterización de las propiedades de las películas sensoras se realizó utilizando etanol como analito. Se determinó que un aumento en el espesor de las mismas solo origina una ligera disminución en la sensibilidad. El límite de detección se estima en 10 ppm (extrapolado) y el intervalo de linealidad medido (gráficos logarítmicos) entre 200 y 5000 ppm. No se observó un efecto importante de la humedad relativa sobre la respuesta. La energía de activación (E_a) en ausencia de etanol resultó ser la misma para todas las películas de SnO₂ ($E_a = 0.3$ eV; comportamiento tipo Arrhenius). En presencia de etanol (880 ppm), se observó un comportamiento tipo "volcán" en las curvas de $\ln(R/R_0)$ vs. $1/T$ y un aumento en E_a . Lo primero es consecuencia de la desorción de etanol a alta temperatura. Lo segundo indicaría que la E_a del proceso en presencia de etanol está gobernada por la cinética de oxidación del etanol sobre la película de SnO₂, jugando las barreras intergrano un rol secundario.

B 80

**SIMULACION DEL DEPOSITO DE SUBMONOCAPAS DE
Pt POR REEMPLAZO DE UNA MONOCAPA DE Cu
SOBRE Au(111).**

**Mariana I. Rojas, María C. Giménez y Ezequiel P. M. Leiva
INFQC. Unidad de Matemática y Física, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad
Nacional de Córdoba (CP 5000) Córdoba, Argentina.**

e-mail: mariana@umf.fcq.unc.edu.ar

En el presente trabajo se simula la formación de una submonocapa de Pt ($\theta = 0.5$) sobre Au(111) depositada por reemplazo de una monocapa de Cu. La cantidad de Pt depositado por reemplazo de una monocapa completa de Cu se limita a la mitad de la monocapa porque la oxidación de Cu²⁺ puede suministrar 2 electrones por átomos, mientras que se necesitan 4 electrones para la reducción de Pt⁴⁺.

Se realizaron simulaciones de Monte Carlo cinético a 300K con un modelo de red de hasta 700x700 sitios de adsorción y diferentes aproximaciones para reproducir la morfología del depósito observada experimentalmente por STM. Los modelos empleados fueron:

- I) Canónico (número constante de partículas). Se consideró difusión superficial de Pt sobre Au(111), con barreras de difusión calculadas con los potenciales del método del átomo embebido (EAM).
- II) Velocidades de deposición dependientes del entorno, donde la probabilidad de deposición depende del número de vecinos próximos de acuerdo a una ley simple, sin considerar difusión.
- III) Idem al modelo II pero considerando difusión de átomos de Pt y Cu.

Mientras que en el modelo I la morfología del depósito difiere de la observada experimentalmente, en los modelos II y III ésta se puede reproducir empleando una ley de deposición adecuada.

B 81

REDUCCIÓN DE RUIDO EN LA REACCIÓN DE ROESSLER

P.E. Bergero, I.M.Irurzun, E.E. Mola, M.C.Cordero y J.L.Vicente
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA
Casilla de Correo 314, (1900) La Plata
E-mail: eemola@inifta.unlp.edu.ar

En las últimas décadas se ha avanzado mucho en el análisis de series de tiempo obtenidas a partir de reacciones químicas que presentan comportamientos no lineales. Por otra parte, la contaminación con ruido de la información experimental, establece un límite para la performance de las técnicas de análisis, modelado, predicción y control. Esto hace que una de las claves del análisis de las series de tiempo sea la reducción del ruido. Los filtros lineales tradicionales están basados en que es posible distinguir la señal del ruido a partir del espectro de potencia. Sin embargo, muchas veces, las señales generadas en sistemas no lineales, poseen ellas mismas espectros de banda ancha aun sin la presencia de ruido. En estos casos, ante la presencia de ruido, es necesario aplicar métodos no lineales de reducción, con el objeto de no distorsionar la dinámica subyacente en la señal. Se conocen varios métodos de reducción de ruido que dan cuenta de la naturaleza no lineal de la señal, pero en muchos de ellos o bien su implementación es compleja o sus costos computacionales son elevados. Con el objeto de optimizar algunas técnicas de reducción de ruido ya existentes, y proponer otras nuevas, en la presente comunicación, exploramos un esquema de reducción de ruido diseñado por Schreiber, sobre una serie de modelos de reacciones químicas superficiales propuestos por Roessler para describir oscilaciones caóticas en la concentración de las especies intervinientes.

B 82

CAOS ESPACIOTEMPORAL INDUCIDO POR DEFECTOS EN LA REACCIÓN NH₃+NO/Pt(100)

Irurzun I¹, Bergero P¹, Rafti M¹, Rendtorff N¹, Mola EE¹, Vicente JL¹, Imbihl R²
¹INIFTA ²Universidad de Hannover

Casilla de Correo 314, (1900) La Plata. E-mail: eemola@inifta.unlp.edu.ar

Se presenta evidencia experimental de la existencia de caos inducido por defectos en la reacción NH₃+NO sobre Pt(100). El análisis de la evolución espacio - temporal del sistema, se efectúa a partir de imágenes PEEM, registradas durante la reacción mediante una cámara de video CCD y llevadas a imágenes con una resolución de 8 bits. Se analizaron 12000 frames (que corresponden a registros de alrededor de 40 min.) en áreas de 180 x 170 pixels (aproximadamente 360 μm x 340 μm). De esta información se obtienen las series de tiempo y se calculan las correlaciones espaciales y temporales. Diversos estudios, tanto experimentales como teóricos, han mostrado que el complejo comportamiento espacio - temporal de los sistemas extendidos está relacionado con el predominante papel que juegan los defectos presentes. Se considera que la región de influencia de tales defectos puede asociarse a una longitud de escala característica del sistema. Dado que la presencia de defectos aparece como una singularidad en el espacio fase, los mismos pueden localizarse claramente en el centro del diagrama de fase. Teniendo en cuenta que, a pesar de la presencia de ruido, todas las series de tiempo analizadas describen trayectorias similares en el espacio fase, es posible emplear la imagen completa como un todo. Con dicha imagen se obtiene la función distribución radial, ρ(r), la misma presenta picos característicos con un mínimo en el origen, dando cuenta de la presencia de defectos. Se propone un método para detectar y localizar defectos, basado en la reconstrucción a través de las coordenadas con retardo. Tal método puede extenderse a la localización de defectos en otros sistemas experimentales, dando la posibilidad de caracterizar estados caóticos a partir de un análisis estadístico de los defectos presentes.

B 83 RETIRADO

B 84

ESPECTROSCOPIA RAMAN RESONANTE DE PELICULAS DE POLIELECTROLITO REDOX, Os(bpy)₂Py-POLIALILAMINA Y POLIVINILSULFONATO AUTOENSAMBLADAS CAPA-POR-CAPA SOBRE ORO

C. Bonazzola, E.J. Calvo

**INQUIMAE, DQIAYQF, FCEN – Universidad de Buenos Aires. C. Universitaria.
Pabellón II. AR-1428 Buenos Aires. Argentina.**

N. Tognalli, A. Fainstein

**Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche
8400 San Carlos de Bariloche. Rio Negro, Argentina
Email: calvo@qi.fcen.uba.ar**

Se informan resultados de espectroscopia Raman resonante de películas autoensambladas electrostáticamente capa-por-capas de polialilamina derivatizada con un complejo de Os, Os(bpy)₂PyCl, (PAH-Os) y polivinilsulfonato (PVS) en aire para 1, 2, 3, 7, y 11 bicapas. Se estudió el espectro Raman a diferentes longitudes de onda de excitación: 457, 488, 515, 658, 647 nm y varias potencias de láser; observándose la mayor intensidad a 515 nm que corresponde a la banda de absorción del complejo de Os(II) en el visible. Se asignaron las bandas metal-ligando (380 nm) y los modos de pirinas y bipyridinas alrededor del Os (región 1000-1600 nm). Se estudió el espectro Raman "in-situ" de las multicapas en contacto con el electrolito bajo control de potencial. Para el complejo de Os(II) se observan características similares a las de las películas en aire. Sin embargo, al oxidar el complejo a Os(III) se pierde el espectro Raman resonante excitando a 515 nm con evidencia de fotólisis parcial dependiente de la potencia del láser.

B 85

CARACTERIZACION DE LA TOPOGRAFÍA ENERGETICA SUPERFICIAL A PARTIR DE MEDIDAS DE ADSORCION

F. M. BULNES, J. A. ZGRABLICH y A. J. RAMÍREZ-PASTOR
Dpto de Física, UNSL, CONICET. Chacabuco 911. (5700) San Luis, Argentina.
antorami@unsl.edu.ar

La adsorción de gases sobre superficies sólidas ha sido profusamente estudiada en los últimos años, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Este interés se basa en el rol esencial que desempeña este fenómeno en relación con un gran número de procesos superficiales como catálisis heterogénea, lubricación, oxidación, corrosión, etc. Recientemente, y gracias al desarrollo de poderosas técnicas experimentales, se ha observado que las superficies reales distan de ser sustratos homogéneos, lo cual implica la necesidad de desarrollar modelos microscópicos que deben ser capaces de incluir la descripción de la heterogeneidad superficial.

En este sentido, en la presente contribución estudiamos, mediante simulación de Monte Carlo y aproximaciones analíticas, la adsorción de monómeros interactuantes sobre superficies heterogéneas bivariadas fuertemente correlacionadas. Este trabajo es una continuación de estudios recientemente reportados [F. Bulnes et al., J. Chem. Phys. 115 (2001) 1513; Adsorption Sci. and Tech. 19 (2001) 229; Phys. Rev. E. 65 (2002) 31603], en los cuales encontramos un comportamiento de escaleo con un exponente universal α para las principales cantidades de adsorción (isotermas y calores de adsorción). En esta oportunidad, analizamos el efecto de incorporar interacciones laterales de largo alcance y diferentes temperaturas en el sistema. La posibilidad de obtener una longitud de correlación característica de la superficie heterogénea es discutida.

B 86

ESTUDIO DEL REFORMADO SECO DE METANO SOBRE CATALIZADORES Pd/ α -Al₂O₃ y Pd/ZrO₂

Pablo Gastón Schulz^a, Gloria Gonzalez^b, Claudia Quincoces^b y Carlos Gigola^a
^aPlanta Piloto de Ingeniería Química, Camino Carrindanga km 7, Bahía Blanca, ^b CINDECA, calle 47 No 257, La Plata.
e-mail : cgigola@plapiqui.edu.ar

Se está investigando el comportamiento de catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ y Pd/ZrO₂ en el reformado de metano con dióxido de carbono, como alternativa a los catalizadores Pt/ZrO₂. Para Pd/ α -Al₂O₃ se ha utilizado la técnica de impregnación húmeda con precursor organometálico con recargas para elevar la concentración metálica. El catalizador fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (TEM), y por quimisorción de hidrógeno, recurriendo al método de la doble isoterma para determinar la dispersión metálica. A partir de los resultados de TEM se calcula la concentración perimetral de Pd, a la cual se intentará correlacionar con la actividad catalítica. Se pudo comprobar que el catalizador Pd/ α -Al₂O₃ es activo para el reformado seco. Una muestra, Pd(1%)/ α -Al₂O₃, mostró una dispersión relativamente baja; 25%. Con esta se realizó un ensayo de actividad, a 900 K, con una mezcla CH₄/CO₂/He=14/14/28 en un reactor en flujo, y los productos fueron analizados por cromatografía gaseosa. Se observó una alta conversión inicial de dióxido, con una abrupta disminución que finalmente se estabilizó en un valor bajo. Este comportamiento no se observa según la bibliografía para Pt/ZrO₂. Se preparan nuevos catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ con mayor dispersión. No se han obtenido aún muestras de Pd/ZrO₂ con una actividad inicial comparable a Pd/ α -Al₂O₃, atribuible principalmente al severo pretratamiento del soporte o a sus características.

B 87

ADSORCIÓN DE ACIDO HUMICO SOBRE ELECTRODOS DE PLATA POLICRISTALINA

S. Orsetti, V. Nadal, F. V. Molina y E. M. Andrade
 INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas, UBA

Pabellon II, C. Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

E-mail: eandrade@qi.fcen.uba.ar

Las sustancias húmicas revisten gran interés como importantes componentes de los suelos, y el conocimiento de sus propiedades e interacciones con otros componentes tiene importancia tanto en lo que hace a nutrientes y fertilidad como en todo lo relativo a contaminantes. Un aspecto poco estudiado es la interacción de sustancia húmicas con superficies, ya sea naturales o construidas por el hombre, que puede retener las sustancias húmicas con su carga de contaminantes. Como un primer paso, se estudia la adsorción de ácidos húmicos sobre electrodos de plata policristalina en función del potencial del electrodo, concentración del ácido húmico y pH. Se realizan medidas de capacidad diferencial, y las mediciones se analizan en forma termodinámica, expresando la tensión superficial en términos del exceso superficial de ácido húmico y el exceso de carga debida al mismo ácido (que es función del pH). Los resultados se interpretan en términos de las interacciones del metal con los grupos cargados y las partes no ionizables de la molécula. Los resultados preliminares muestran un comportamiento complejo donde, como es de esperar, se manifiesta un alto cubrimiento aún a concentraciones muy bajas de ácido húmico. Los resultados ayudarán a establecer, en una etapa posterior, la importancia de la interacción de sustancias húmicas con metales en temas como retención de contaminantes y protección de metales.

B 88

ADSORCIÓN DE PLOMO EN MONTMORILLONITA Y SU COMPLEJO CON ÁCIDO HÚMICO

P. Garcia, M. Baschini*, M. Schettino** y R.M. Torres Sánchez
 CETMIC y **LASEICIC. Centenario y 506 (1896) Gonnet

e-mail: rosats@netverk.com.ar

*Dep. Química, Univ. Nac. Comahue., Bs. Aires 1400, 8300 Neuquén

La aplicación de montmorillonitas como barrera en rellenos sanitarios, debido a su capacidad de hinchamiento e impermeabilización, pueden explotarse también para disminuir la contaminación por metales pesados del subsuelo y de aguas subterráneas generada por el escurrimiento de las aguas de lavado. La montmorillonita (M), así como el complejo montmorillonita-ácido húmico (M-AH), han mostrado ser buenos adsorbentes de diversos metales pesados ($X=Pb^{2+}$, Cd^{2+} , etc). El mecanismo de adsorción de estos en M se estableció, en los grupos responsables de los intercambios iónicos y los OH de la superficie del borde SOH (responsables de la complejación superficial). En este trabajo se utilizó la fracción menor de $5\mu m$ de montmorillonita (Neuquén), Sal de humato de Na y $Pb(NO_3)_2$, para comparar las adsorciones de este último en M y M-HA. La adsorción del metal fue medida por AA, los grupos responsables de las uniones por IR y la modificación del espaciado interlaminar por DRX. Se determinó que la adsorción de Pb^{2+} esta favorecida por la disponibilidad de las cargas negativas estructurales de M, consecuentemente a pH mayores que el del punto isoeléctrico (IEP=3,2) de M, se produce la máxima adsorción. La mayor adsorción de Pb^{2+} en el complejo M-AH (antes o después del agregado de Pb^{2+}) ocurre a pH menores que el IEP de M, siendo los valores obtenidos menores que aquellos obtenidos con M sola. Los valores de adsorción de Pb^{2+} y el espaciado interlaminar obtenidos, con la aplicación posterior de AH, indican que este último desplaza el Pb^{2+} inicialmente adsorbido, formando el complejo M-AH-Pb. Los parámetros óptimos de la adsorción de Pb^{2+} en M indican su efectiva y simple aplicación para reducir la contaminación por este metal.

B 89

ADSORCIÓN DE Cd^{2+} Y HEDP SOBRE $\gamma\text{-AlOOH}$ Y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

María Cristina ZENOBI, Lidia HEIN y Elsa RUEDA

Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur

Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

E-mail: ehrueda@criba.edu.ar

La interacción entre distintos iones son de importancia para comprender los procesos químicos que ocurren en los sistemas naturales. La mutua influencia en la adsorción de diferentes iones sobre una superficie cargada es causada por la competencia sobre los sitios superficiales y/o efectos electrostáticos. La presencia de complejos orgánicos en solución puede afectar en forma importante la adsorción característica de varios metales sobre oxohidróxidos presentes en los distintos sistemas naturales. Un complejo metal-ligando, MeL, puede ser adsorbido sobre un mineral formando un complejo superficial ternario, a través del ligando (S-LMe) ó a través del metal (SO-MeL), dependiendo de la participación en el intercambio de los grupos superficiales del óxido (SOH). Especies adsorbidas con las características de ambos, "tipo metal" y "tipo ligando", también pueden encontrarse.

En este trabajo se estudia la adsorción de Cd^{2+} sobre bochmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y su comportamiento en presencia de un ligando fosfónico, el ácido 1- hidroxietano- (1.1- difosfónico) (HEDP). El HEDP es ampliamente usado en la industria. Se trata de elucidar el rol del HEDP en el transporte de Cd^{2+} evaluando la adsorción del mismo como función del pH. Los datos obtenidos se describen aplicando el modelo de capacitancia constante (CCM). La influencia que el HEDP presenta en la adsorción del Cd^{2+} se compara con el comportamiento de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} y los resultados se relacionan a la afinidad de estos cationes con la superficie de los óxidos y con el complejante fosfónico.

B 90

MODELADO DE LA ADSORCIÓN DE ARSENIATO Y FOSFATO EN LA SUPERFICIE DE GOETITA

Juan Antelo[†], Marcelo Avena[‡], Rocío López[†],

Sarah Fiol[†] y Florencio Arcet[†]

[‡]Depto de Química. Universidad Nacional del Sur. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca.

[†]Depto. de Química Física. Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela. Av. de las Ciencias s/n, 15782, Santiago de Compostela. España.

E-mail: mavena@uns.edu.ar

La adsorción de aniones sobre la interfase sólido/solución de los óxidos metálicos tiene un papel importante en varios campos de la química, incluyendo la química de coloides, la química del suelo y la química ambiental. En particular, la adsorción de fosfato y arseniato sobre goetita es objeto de estudio debido a la importancia de estos aniones en los sistemas naturales y porque representa un sistema modelo para estudios teóricos de procesos de adsorción.

En este trabajo se han realizado una serie de experimentos de adsorción de fosfato y arseniato sobre goetita a diferentes pHs y fuerza iónica constante, conjuntamente con mediciones de movilidades electroforéticas y titulaciones potenciométricas. Las isothermas de adsorción revelan que la adsorción disminuye a medida que el pH de la suspensión aumenta. Asimismo la presencia de estos aniones produce una disminución del punto isoeléctrico y de las movilidades en general. Para modelar la adsorción y comprobar los resultados experimentales se ha utilizado el modelo CD-MUSIC, que considera un modelo electrostático combinado con un modelo de complejación superficial. Mediante la utilización de este modelo se ha conseguido una buena correlación entre los datos experimentales y los datos teóricos.

B 091

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE GIRASOL

María B. Fernández, Daniel E. Damiani, Guillermo H. Crapiste
Planta Piloto de Ingeniería Química
Camino Carrindanga km 7 - 8000 - Bahía Blanca
e-mail : mbfernandez@plapiqui.edu.ar

La hidrogenación de aceites y grasas comestibles ha sido empleada por más de 90 años a escala industrial para modificar el comportamiento reológico y mejorar la estabilidad química del producto, pero el proceso está lejos de ser entendido completamente. En este trabajo se pretende estudiar la contribución de los diferentes mecanismos de control involucrados en la velocidad de reacción.

Se realizó la hidrogenación del aceite a temperatura constante en un reactor Parr semi-batch presurizado con hidrógeno equipado con un controlador de temperatura. Se midió el consumo instantáneo de hidrógeno con un controlador de Flujo Matheson conectado a una PC. El análisis de los ácidos grasos se realizó por cromatografía gaseosa capilar. Se utilizó un diseño de experimentos basado en el método estadístico de Taguchi, con el objeto de evaluar los efectos individuales de los distintos factores realizando una mínima cantidad de ensayos. Los factores estudiados fueron temperatura, presión, cantidad de catalizador y una variable de diseño, tipo de tubo de burbujeo de hidrógeno. Las variables presión y temperatura fueron las más significativas, siendo la Presión la de mayor contribución. Se estudió la relación que existe entre la velocidad de agitación y el grado de hidrogenación (medido en función al Índice de Iodo) donde se manifiestan los controles difusivos a bajas velocidades. Se pretende comparar los catalizadores de Ni y Pd, en función de la cantidad de compuestos trans producidos, y determinar la influencia de distintas variables en el proceso de hidrogenación, analizando el estado transitorio.

B 092

ACTIVACION DE ELECTRODOS DE ALUMINIO EN PRESENCIA DE GALIO

D.O. Flamini, S.B. Saidman y J.B.Bessone
Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC)
Dpto. de Ing. Química. Universidad Nacional del Sur.
Av. Alem 1253 - 8000 - Bahía Blanca.
e-mail: jbessone@criba.edu.ar

En este trabajo se estudió la respuesta electroquímica de electrodos de Al en solución 0,5 M X (X = cloruro ó acetato), pH 2,5 que contiene 0,01 M Ga³⁺ a 25 y 50 °C, empleando técnicas potenciodinámicas, galvanostáticas y medidas del potencial de corrosión. Se analizó también la respuesta electroquímica de electrodos de Al con Ga metálico adherido mecánicamente a su superficie.

Los resultados obtenidos demuestran que es posible activar el Al no sólo en solución de cloruro sino también en presencia de acetato. Se propone que en el caso del Ga opera un mecanismo de activación similar al postulado para la activación por Hg, es decir el proceso se iniciaría a partir de la formación de una amalgama. La reacción exotérmica de la hidrólisis de Al³⁺ garantiza una temperatura suficientemente alta en la superficie de Al para obtener Ga líquido. El grado de activación alcanzado depende de la cantidad de Ga que se deposita. Es necesario obtener una cantidad suficientemente alta que permita la difusión del Al desde la matriz metálica. Si esta cantidad es baja, el proceso de activación se detiene a tiempos menores debido a que se alcanza la saturación de la amalgama.

B 093**MECANISMOS DE ACTIVACIÓN PRODUCIDO POR
INDIO SOBRE ANODOS DE ALUMINIO**

D.O. Flamini, S.B. Saidman y J.B. Bessone
Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC)
Dpto. de Ing. Química - Universidad Nacional del Sur
Av. Alem 1253 - 8000 - Bahía Blanca.
e-mail: jbessone@criba.edu.ar

Se estudian los distintos mecanismos de activación producido por la presencia de In en la interfase activa de aleaciones base Aluminio. La hidrólisis del ión Al^{3+} es fuertemente exotérmica. Dependiendo de la cantidad de área activa de Al generada, será la concentración de ión Al^{3+} en la interfase y la generación de calor aportado a ella. La cantidad de In presente en la interfase, logrado por deposición de In^{3+} o por su acumulación durante la disolución de la aleación que contiene 0.02% In, determinará el mecanismo de activación y el potencial de la interfase. Se analiza el efecto producido por la deposición de In^{3+} (0,001 - 0,1 M) sobre un ánodo de Al-5%Zn, Al puro y Al-5%Zn-0.02%In en solución 0,5 M NaCl y 0,5 M de ácido acético, pH = 3. Se aplicaron técnicas convencionales electroquímicas y la morfología de ataque fue determinada mediante el uso de MEB/EDX. Se comprueba que, según la cantidad de área activa lograda por propagación de picaduras ó por limpieza catódica del óxido, será la cantidad de calor disponible en la interfase y la cantidad de In presente en ella. Ello define dos mecanismos de activación, uno que opera con baja concentración de In en estado sólido en la interfase, facilitando la adsorción del ión Cl^- a partir de - 1.2 V_{sec} . Para una mayor concentración de In, es posible lograr su estado quasi líquido, favoreciendo una amalgama In-Al, en cuya interfase amalgama/solución se produce la oxidación de Al, alcanzando un potencial de - 1.5 V_{sec} , cercano al del sistema Al/Al^{3+} .

B 094**EL EFECTO ELECTRÓNICO DEL CARBONO Y DEL
HIDRÓGENO EN LA ZONA DEL NÚCLEO DE UNA
DISLOCACIÓN DE BORDE (111) EN FE BCC**

S. Simonetti, M. E. Pronsato, G. Brizuela, A. Juan.
Universidad Nacional del Sur
Av. Alem 1253 - 8000 Bahía Blanca
e-mail: ssimonet@uns.edu.ar

La interacción Fe-C-H en una estructura bcc dislocada fue estudiada usando el método semicempírico por orbitales moleculares basado en la teoría de superposición atómica y delocalización electrónica (ASED-MO). Los cálculos fueron ejecutados usando un cluster de 85 átomos de Fe para simular una estructura bcc dislocada. La geometría del cluster y los parámetros atómicos fueron optimizados para tener una mejor aproximación del término de energía de repulsión. Primeramente, fue determinada la posición más estable para el átomo de C dentro del cluster. Luego, un átomo de hidrógeno fue aproximado a la región de mínima energía donde el átomo de C fue previamente localizado. La energía total del cluster decrece con el átomo de C cerca del núcleo de la dislocación. La dislocación $a/2 [111]$ crea una zona energéticamente favorable para la acumulación de C. La presencia de C en la zona del núcleo de la dislocación no favorece la acumulación de H. El C actúa como un expulsor del H y puede reducir el debilitamiento del enlace Fe-Fe causado por el átomo de H. Además, una especie de "puente" Fe-C-Fe puede impedir el desplazamiento de la dislocación si un esfuerzo de corte fuera aplicado.

B 095

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DEPÓSITOS AUTOCATALÍTICOS DE NÍQUEL

Pavioni O., Gaisch A. y Kessler T.
Facultad de Ingeniería – UNCPBA
Avda. del Valle 5737 – (B7400JWI) Olavarria
agaisch@fio.unicen.edu.ar

Los depósitos autocatalíticos, conocidos como electroless, tienen la particularidad de realizarse sin el uso de una fuente de corriente externa. Por este método se consigue otorgarle características metálicas a sustratos que no lo son, por ejemplo: madera, cerámicos, vidrios, maderas. Habitualmente se depositan metales tales como, níquel, cobalto, plata, cobre e inclusive aleaciones. Previo a la reacción de depósito se deben llevar a cabo otras etapas: tratamiento superficial, sensibilizado y nucleación. Los agentes reductores de la solución electrolítica son los encargados de aportar los electrones que participan de la reacción de reducción mediante la cual se obtiene el depósito metálico.

En esta presentación se informa el comportamiento electroquímico obtenido con electroless de níquel realizados a partir de soluciones ácidas sobre base vidrio. Las técnicas empleadas fueron voltametría cíclica y curvas de corriente-potencial estacionarias, complementadas por microscopía electrónica de barrido y análisis EDAX de las superficies. Se trabajó con una celda electroquímica convencional, en medio alcalino a temperatura ambiente. Se utilizó un contraelectrodo de platino y como electrodo de referencia el de hidrógeno generado in situ. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos para el níquel policristalino y para la aleación amorfa comercial G12 ($Ni_{70} Mo_{20} Si_5 B_5$).

B 096

PASIVIDAD DE SUPERFICIES DE Al MODIFICADAS POR DEPOSICION CATODICA. INFLUENCIA DE Ni Y Co

A.G. Muñoz, F. A.Scodelaro, J.B. Bessone
INIEC - Dto de Ing. Química - Universidad Nacional del Sur
Av. Alem 1253 - 8000 Bahía Blanca
e-mail: amunoz@criba.edu.ar

Las aleaciones Al-Ni y Al-Co, entre otras, han demostrado poseer un mejor comportamiento pasivo en presencia de iones agresores. Las superficie de Al puede ser modificada a través de la formación de aleaciones superficiales por métodos físicos, sputtering, o electroquímicos, deposición catódica. En este trabajo se estudia la factibilidad del uso de la deposición catódica para obtener aleaciones de Al-Ni y Al-Co analizando la influencia del electrolito soporte sobre la composición y estructura del depósito. Posteriormente se analiza el crecimiento del óxido en un buffer de acetato de pH 6 mediante barrido potenciodinámico, potenciometría, análisis de superficie (SEM, TEM) e impedancia faradaica.

Se observa que la deposición catódica de Ni o Co promueven el inicio del crecimiento del óxido a potenciales más negativos que en Al al eliminar previamente la capa de óxido natural. Sin embargo las mayores corrientes anódicas de crecimiento se interpretan en términos de una mayor conducción iónica dada por la presencia de cationes Ni^{2+} y Co^{2+} dentro del óxido en crecimiento. La resistencia pasiva del óxido fue analizada mediante la susceptibilidad al pitting y la morfología y composición de las zonas de ataque. Las zonas libres de depósitos se muestran más susceptibles al ataque presentando un remarcable carácter cristalográfico, mientras que las zonas más ricas en el aleante presentan un tipo de ataque hemiesférico, sugiriendo un proceso de repasivación acelerado en aquellas zonas.

B 097

**INTERFASES EN SUPERREDES DE
La_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ (LSMO) / SrTiO₃ (STO)**

N. Haberkorn,^{1,2} M. Sirena,² J. Guimpel,² y L. B. Steren.²

¹ CAB - CNEA, Bariloche, 8400, R. N. Argentina.

² U. N. del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Bs. As. Argentina.

e-mail: nhaberk@cab.cnea.gov.ar

Se presenta un estudio sistemático de las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte en superredes de La_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ (LSMO) y SrTiO₃ (STO). Superredes [LSMO_(100±u)/STO_(70±u)]_x 10 bicapas fueron crecidas por sputtering magnetron de utilizando MgO (100) y STO (100) como sustratos. Además se utilizaron diferentes capas buffer (STO y GdBa₂Cu₃O_{7-x}) y diferentes temperaturas de crecimiento. Se realizó un análisis estructural mediante el modelado del patrón de difracción de rayos X (DRX) utilizando el código SUPREX. Este código ajusta difractogramas de rayos X considerando estructura cristalina y defectos tales como deformaciones, rugosidad e interdifusión. El modelo estructural implícito en el código fue modificado para analizar estas superredes. La morfología de la superficie de las capas buffer fue caracterizada a través de imágenes de microscopía de fuerzas atómicas.

Los resultados de modelado de DRX muestran interfaces imperfectas, con rugosidad e interdifusión de alrededor de una celda unidad. Para analizar el efecto de la interfase con el sustrato en las primeras capas de la superred, se crecieron films de LSMO con espesor de 4.5 nm. Los resultados muestran que la interfase con el sustrato degrada las propiedades físicas de las muestras. Todas las multicapas muestran una conducta ferromagnética y una transición metal-aislante entre 200 y 350 K. Esta transición es influenciada por el sustrato y por la temperatura de crecimiento.

B 098

**FOTODISOLUCIÓN DE FERRITAS DE ZINC, COBALTO
Y NÍQUEL EN PRESENCIA DE ÁCIDO OXÁLICO COMO
SECUESTRANTE DE HUECOS**

**Luis A. GARCIA RODENAS¹, Elsa E. SILEO², Miguel A. BLESA^{1,3} y
Pedro J. MORANDO^{1,4}**

¹Unidad de Actividad Química, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica.
Avda. Gral. Paz 1499 (1650) San Martín. e-mail: morando@cnea.gov.ar

² INQUIMAE, FCEN, UBA

³Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de San Martín

⁴Instituto de Tecnología "J. Sábato", Universidad Nacional de San Martín.

La ferrita estequiométrica de Zn es una espinela normal y un semiconductor n, la de níquel es espinela inversa y semiconductor p y la de Co es intermedia (espinela inversa defectuosa y tipo n). El ácido oxálico a pH 3,5 las disuelve en oscuridad con velocidades intermedias entre las de los óxidos puros constitutivos (ZnO > γ-Fe₂O₃ > CoO > NiO). En presencia de secuestrantes de electrones la luz UV acelera la disolución controlada por la disponibilidad de huecos. En cambio la fotodisolución de γ-Fe₂O₃ es mediada por la disponibilidad de electrones y requiere un secuestrante de huecos. Este trabajo explora la disolución de las ferritas bajo estas últimas condiciones. Se determinó la relación de las constantes de velocidad en presencia y ausencia de luz UV con y sin agregado de Fe(II). La aceleración por la luz y por Fe(II) coinciden: Ni > Co >> Zn. Postulamos para la ferrita de Zn una disolución ácida asistida, gobernada por la rápida salida del Zn(II) que disrumpe la red y facilita mucho la del hierro, por lo cual la acción de la luz y del Fe(II) es débil. En las de Co y Ni la salida del Fe disrumpe la red y produce la disolución del otro catión. En todos los casos, cantidades adecuadas de Fe(II) hacen desaparecer el efecto de la luz: la inyección de electrones por el Fe(II) hace despreziable la vía fótólítica.

B 099

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y QUÍMICA DE NUEVOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS.

Luisa Fernández Albanesi¹; Julián Milano²; Daniel Vega²; Laura B. Steren^{1,3}.

¹Centro Atómico Bariloche, CNEA; ²Centro Atómico Constituyentes, CNEA;

³Instituto Balseiro, UNC.

Centro Atómico Bariloche: Avenida Bustillo 9500, (8400) Bariloche.

e-mail: luisaf@cab.cnea.gov.ar

El trabajo realizado consistió en la búsqueda, fabricación y caracterización de nuevos sistemas nanoestructurados para su aplicación en magnetoelectrónica. Las estructuras fabricadas fueron films y multicapas magnéticas a base de Fe, $Fe_{1-x}Co_xSi$, crecidas sobre sustratos monocristalinos Si (1 0 0) y MgO (1 0 0). Los espesores de las capas varían entre 10 nm y 100 nm. La técnica usada para la deposición fue sputtering (pulverización catódica), que se basa en la deposición de iones por medio de un plasma creado en una cámara de alto vacío. Mediante esta técnica se logran crecer películas delgadas de espesores controlados (velocidad de depósito ≈ 9 nm/min) con buenas interfaces. El espesor de las capas se midió con un Perfilómetro.

La caracterización estructural se realizó por difracción de Rayos X mientras que la composición química de las muestras fue determinada con un Microscopio Electrónico de Barrido. Las propiedades magnéticas fueron estudiadas en un magnetómetro SQUID.

Se investigó la correlación entre los cambios de las propiedades magnéticas y las condiciones de deposición, combinación de distintos materiales y los espesores de las capas. Se analizó el efecto inducido por la estructura cristalina e interfaces sobre el magnetismo de los materiales.

Proyecto financiado parcialmente por Fundación Antorchas. L.B.S. es miembro del CONICET.

B 100

ADSORCIÓN DE $H_2(D_2)$, CO Y CO_2 SOBRE Ga_2O_3

S. Collins, M. Baltanás y A. Bonivardi

INTEC – Güemes 3450 - 3000 Santa Fe - aboni@intec.unl.edu.ar

El Ga_2O_3 se presenta como un promisorio material catalítico para la hidrogenación de CO_2 a metanol. Conocer sus propiedades quimisorptivas para con los reactivos (e intermediarios) de esta reacción resulta indispensable para el acabado entendimiento de su mecanismo. Se utilizó FT-IR *in-situ* para caracterizar las especies generadas sobre Ga_2O_3 al adsorber H_2 , D_2 , CO_2 y CO en diferentes condiciones de presión y temperatura. Se estudiaron dos tipos de Ga_2O_3 : i) polimórfico y ii) cristalino. El H_2 se quimisorbe disociativamente, produciendo especies $Ga^{\delta+}-H$ ($\delta \sim 1$) ($\nu_{Ga\delta^+-H}$ a $2005-1975\text{ cm}^{-1}$) para $T > 500\text{K}$ y alcanzando un máximo de absorbancia a 673K . La asignación se verificó adsorbiendo D_2 . La proporcionalidad de la señal $\nu_{Ga\delta^+-H}$ con la S_g de ambos óxidos indica su procedencia superficial. Se halló evidencia de la presencia dos sitios $Ga(\delta^+)$ capaces de adsorber H_2 reversible e irreversiblemente. Se midieron ΔH_{ads} reversible y la E_{des} irreversible. En ambos materiales, la exposición a CO_2 produjo bicarbonato (HCO_3^-) y carbonatos bi ($b-CO_3^-$) y polidentado ($p-CO_3^-$), mostrando todos ellos una adsorción reversible con la presión, aún a baja temperatura (323K). Sólo la cantidad de HCO_3^- y $p-CO_3^-$ fue proporcional a la S_g de los óxidos. La estabilidad térmica de estas especies fue: $b-CO_3^- \approx HCO_3^- (\leq 523\text{K}) < p-CO_3^- (< 723\text{K})$. Se asignaron señales empleando la correlación entre grupos de bandas al variar sus intensidades con rampas de temperatura, las diferencias de frecuencia entre la vibración simétrica y asimétrica ($\Delta\nu_{COO}$) y la estabilidad térmica relativa de los carbonatos. La adsorción de CO_2 se llevó a cabo sobre óxidos reducidos (H_2) y oxidados (O_2) *in-situ*; no se detectaron corrimientos de las señales de los carbonatos atribuibles a diferentes estados de oxidación del galio superficial. La adsorción de CO produjo una pequeña cantidad de formiato bidentado a $T > 500\text{K}$.

B 101

**DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES ACIDO-BASE
Y DE COMPLEJACIÓN EN LA INTERFAZ ACUOSA DE
UNA SAPONITA FERRICA**

L. I. Vico y S. G. Acebal

**Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur
Avda. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca. e-mail: livico@criba.edu.ar.**

Se estudian las propiedades superficiales de un mineral arcilloso, previamente caracterizado como saponita férrica. La saponita es una smectita trioctaédrica bastante común en la naturaleza, que contiene predominantemente Mg^{2+} en la hoja octaédrica, con sustitución variable de cationes trivalentes, en este caso Fe^{3+} . Esto origina en la hoja octaédrica una carga positiva que balancea parcialmente la carga negativa presente en la hoja tetraédrica surgida por el remplazo de Si^{4+} por Al^{3+} . La arcilla heteroiónica natural fue convertida a la forma sódica midiéndose la CIC. Las determinaciones de carga superficial se hicieron por titulación potenciométrica de la suspensión de mineral arcilloso a fuerza iónica 0,1M de $NaNO_3$.

Los experimentos de adsorción de $Zn(II)$ se realizaron variando el pH de la suspensión de saponita homoiónica en solución de $NaNO_3$ 0,1M y $Zn(NO_3)_2$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. con agregado de HCl o de KOH según el rango de pH en estudio. En cada punto de la titulación se midió el pH y a partir de una pequeña alícuota de suspensión se determinaron las concentraciones de Zn^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y Fe^{3+} . Se determinaron las constantes intrínsecas de deprotonación y las constantes de complejación utilizando el modelo de capacitancia constante. Este modelo ha servido para describir exitosamente la adsorción de cationes por óxidos hidratados, suelos también por minerales arcillosos.

B 102

**ANALISIS CONFORMACIONAL DE LA ADSORCIÓN DE
METANOL SOBRE UNA SUPERFICIE DE MgO
SIN DEFECTOS**

A. H. Rodríguez⁽¹⁾, N. J. Castellani⁽²⁾, M. M. Branda⁽²⁾, P.G. Belelli⁽²⁾

1-Depto. Física., Fac. Ing., UNPSJB. C. Rivadavia

2-Depto. Física, UNS. Bahía Blanca

ahr@unpata.edu.ar

Análisis espectroscópicos TDS, IR y NMR del sistema Metanol/MgO muestran la presencia de cuatro especies diferentes adsorbidas: dos de ellas están fisi-adsorbidas, y dos son especies de la molécula disociada. El metanol presenta un importante momento dipolar y un tamaño comparable al espaciado interatómico del MgO. Por otro lado, los tamaños de los diferentes racimos utilizados usualmente en cálculos teóricos son de algunas distancias interatómicas. En estos casos, el efecto de los bordes provoca una polarización inducida no descada en los átomos centrales del racimo. Cabe esperar una marcada influencia sobre la configuración final de la molécula, provocada por esta distribución de cargas. Estos efectos resultan naturalmente extendidos al estudio de defectos superficiales, mientras que introducen ambigüedad al considerar la configuración del metanol sobre una superficie limpia de defectos. La solución consistiría en utilizar racimos mayores, para evitar los efectos de borde, lo que eleva prohibitivamente los requerimientos computacionales. Por otro lado, diferentes posicionamientos y rotaciones del metanol sobre el racimo conducen a diferentes conformaciones y con ello a un espectro de energías totales. En el presente trabajo se realiza un análisis del metanol fisi-adsorbido adoptando diferentes orientaciones espaciales sobre un racimo de MgO (embedded cluster) rodeado de pseudopotenciales y cargas puntuales.

B 103

ADSORCION DEL HERBICIDA GLIFOSATO SOBRE SUELOS ARGENTINOS

Romina C Pessagno, Rosa M. Torres Sanchez[#] y María dos Santos Afonso
DQIAQF, INQUIMAE, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria – Pabellón II – 3er. piso
(C1428EHA) Buenos Aires – Argentina – e-mail: dosantos@qi.fcen.uba.ar.
[#]CETMIC, CC 49 (B1896ZCA), Gonnet, Buenos Aires – Argentina

El glifosato (Gly) es un herbicida postemergente de amplio espectro y de uso masivo en nuestro país, de allí la importancia del estudio de los procesos que gobiernan su movilidad y persistencia en el medio ambiente.

En estudios anteriores hemos encontrado que el recubrimiento de glifosato en los minerales puros sigue el orden descendente: óxidos de hierro>arcillas>cuarzo. Este trabajo intenta obtener un modelo que reproduzca los resultados experimentales de adsorción sobre fracciones de suelos utilizando los resultados obtenidos para los minerales puros.

Se utilizaron suelos de distintas provincias de la República Argentina de composición mineralógica bien diferenciada. La composición mineralógica del suelo, la pureza y el análisis cuantitativo de los componentes cristalinos fue realizado por difracción de Rayos X, utilizando el método de Rietveld. El área superficial fue determinada por adsorción de agua, SW, o adsorción de nitrógeno, SN₂. Las isotermas de adsorción de glifosato se midieron, para cada una de las porciones del suelo previamente tratadas, a pH entre 4 y 9, a concentraciones de Gly comprendidas entre 2.5x10⁻² mM y 30 mM. En todas las muestras la concentración de Gly se determinó por ICP. El grado de recubrimiento se determinó por diferencia y las isotermas de adsorción de las porciones de suelo siguieron patrones similares a las de los minerales puros.

B 104

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL CRECIMIENTO DE ÓXIDOS FORMADOS SOBRE ALEACIONES DE ALUMINIO

S. Juanto, E. B. Castro y S. G. Real
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y
Aplicadas(INIFTA), UNLP.
Suc. 4, C.C. 16 (1900), La Plata
sreal@inifta.unlp.edu.ar

Los óxidos anódicos crecidos sobre aleaciones de aluminio exhiben diferente comportamiento electrónico y resistencia mecánica y a la corrosión, dependiendo de la composición de la aleación base. El proceso de enriquecimiento de la interfase aleación/óxido por parte de elementos aleantes puede tener lugar tanto durante el crecimiento del óxido como durante el pretratamiento superficial. En este trabajo, se estudia el efecto del potencial de pasivación en las propiedades de películas anódicas, formadas en 0.5 M H₃BO₃ + 0.05 M Na₂B₄O₇ (pH 7.4, 25 °C), empleando Al 99.996 % como también aleaciones conteniendo Al-Ni, Al-Cr y Al-Mg. Se analiza la influencia del pretratamiento superficial, empleando pulido mecánico y químico, en la cinética del crecimiento de la película de óxido anódico. Los estudios fueron realizados empleando técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y voltametría cíclica. Los diagramas de impedancia obtenidos muestran en general una contribución capacitiva distorsionada cuyas características dinámicas resultan ser fuertemente dependiente de la composición del sustrato. La respuesta dinámica de las películas de óxidos anódicos es analizada en términos de un modelo que tiene en cuenta modelos disponibles en la literatura y en el cual el flujo de corriente iónica está descrito de acuerdo a la ecuación de Fromhold y Cook.

B 105

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COBRE Y DE SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

G.R. Garda, G.F. Cabeza, R.M. Ferullo y N.J. Castellani.

Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca.

castella@criba.edu.ar

Se estudia la estructura electrónica de diferentes *clusters* que representan a la cara (100) de cobre utilizando el formalismo del funcional de la densidad (DFT). Se analiza la densidad de estados de los mismos y se la compara con la obtenida a partir del método periódico FP-LAPW. Se utilizan *clusters* de 13, 21, 25, 33 y 37 átomos dispuestos en dos capas y de simetría C_{4v} . El *slab* utilizado en el método periódico se compone de 7 capas. En general, se observa para ambos métodos una buena concordancia: un ancho de banda de alrededor de 4 eV y una baja densidad de estados en el nivel de Fermi. Con el objeto de estudiar la capacidad adsorptiva de la cara Cu(100) se elige como molécula sonda la especie isocianato (NCO). El NCO se forma en importantes reacciones catalíticas en las que el NO es reducido por el CO o por hidrocarburos no saturados. Se ha establecido experimentalmente que el isocianato se forma sobre la fase metálica en catalizadores metálicos soportados y luego migra al soporte donde se estabiliza y se acumula. Se analiza la adsorción del NCO en los sitios *top* y *hollow*, donde el NCO está perpendicular a la superficie y unido a ella a través del N. Para ello se utilizan los *clusters* metálicos indicados arriba. Se comparan las energías de adsorción teniendo en cuenta dos criterios diferentes: tomando los sistemas de mínima multiplicidad y tomando los estados fundamentales de energía. Para ambos casos se observó una dependencia oscilatoria de la energía de adsorción con el tamaño del cluster. El sitio *hollow* resultó el más favorecido, siendo mayor la diferencia en energías respecto al sitio *top* a medida que aumenta el número de átomos del cluster.

B 106

ESTUDIO DE MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE TIOLES SOBRE Au(111) MEDIANTE AES, TPD, STM Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

G. Benitez, C. Vericat, G. Andreasen, M. E. Vela, R. C. Salvarezza
INIFTA, C.C.16, Suc.4 (1900) La Plata. e-mail: @inifta.unlp.edu.ar

Se estudiaron monocapas de dodecanotiol sobre Au(111) por microscopía de efecto túnel (STM), técnicas electroquímicas convencionales, y técnicas de caracterización de superficies en Ultra Alto Vacío (UAV), en particular termodesorción (TPD) y espectroscopía de electrones Auger (AES).

Las monocapas se prepararon mediante autoensamblado en soluciones etanólicas diluidas del alcanotiol a temperatura ambiente. Estas monocapas fueron caracterizadas mediante STM observándose las típicas estructuras correspondientes a altos cubrimientos: $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° y su superred $c(4 \times 2)$. La estabilidad en UAV de las monocapas autoensambladas se verificó siguiendo la relación entre picos de S, C, y Au mediante AES.

Se realizaron estudios de TPD en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 700 K. Las curvas de TPD muestran 2 picos bien definidos que podrían estar vinculados con los picos de electrodesorción. Luego de la termodesorción, se comprobó mediante AES y medidas electroquímicas la desorción total de la monocapa.

B 107

**ESTUDIO POR STM Y ELECTROQUÍMICA DE
DOMINIOS EN MEZCLAS DE TIOLES DE DISTINTO
LARGO DE CADENA Y CON DISTINTO GRUPO
TERMINAL**

**S. Tanco, F. Remes Lenicov, C. Vericat, G. Andreasen, M. E. Vela, R. C. Salvarezza
INIFTA, C.C.16, Suc.4 (1900) La Plata. e-mail: cvericat@inifta.unlp.edu.ar**

Se estudiaron superficies de Au(111) modificadas mediante la adsorción de mezclas de ácido mercaptopropiónico (MPA) y hexadecanotiol (HDT) en solución etanólica con fracciones molares X_{MPA} de 0,90-0,95 con distintos tiempos de inmersión mediante Microscopia de Efecto Túnel (STM) y técnicas electroquímicas convencionales.

Las mezclas presentan dos picos de electrodesorción bien definidos a potenciales que coinciden con los de los tioles puros indicando la segregación de dominios. Utilizando STM ex situ a baja interacción punta-muestra (aprox. 1,2 V y 300 pA) se observan regiones de mayor contraste con tamaño comprendido entre 10-20 nm y aproximadamente 1 nm de altura. Esta diferencia se aproxima a la esperada entre dominios de MPA y HDT adsorbidos verticalmente (tilt de 30°). Por lo tanto adjudicamos estas regiones a dominios segregados de HDT. Los dominios de HDT no se observan incrementando la interacción punta-muestra a 0,8 V y 1 nA, siendo el proceso totalmente reversible. La proporción de MPA/HDT (zonas brillantes/ zonas oscuras) está de acuerdo con la proporción obtenida a partir del cálculo de las cargas de los picos voltamétricos. El hecho de que los dominios de HDT se observen mayoritariamente a baja interacción indicaría que la punta es capaz de ordenar las cadenas verticalmente en la región en la que se realizó el barrido. Este efecto permitiría tener control de superficies en el rango de los nanómetros, con sus posibles implicancias en el campo de las nanotecnologías.

B 108

**ESTUDIO PARAMÉTRICO DE LA ADSORCIÓN DE
TERBUTIL MERCAPTANO EN SUELOS**

**Andrea M. Eberhardt, Eduardo Lopez, Verónica Bucalá y
Daniel E. Damiani**

**PLAPIQUI-UNS-CONICET Camino La Carrindanga, Km 7 CC 717
(8000) Bahía Blanca**

e-mail: aeberhardt@plapiqui.edu.ar

La odorización de gas natural tiene como finalidad proveer de un sistema de alarma ante eventuales fugas de gas. Sin embargo, ciertos incidentes como una fisura en una cañería subterránea de transporte o una fuga dentro de la mampostería que contiene la cañería de gas en una instalación domiciliaria, expone al odorizante del gas natural a potenciales adsorbentes que vulneran su capacidad como recurso de alarma. Los compuestos usados para odorizar al gas natural son organoazufrados, la constituida por 80 % de un mercaptano (TBM = terbutil mercaptano) y 20% de un sulfuro (MES = metil etil sulfuro). En este trabajo se ha estudiado la adsorción de un solo compuesto odorizante (TBM), sobre suelos de distinta composición, expuestos a diferentes condiciones de humedad. Los suelos seleccionados son representativos de la región de Bahía Blanca, en adición un suelo muy rico en materia orgánica también fue utilizado para comprender la influencia de este parámetro en la adsorción. En las experiencias, una cantidad conocida de TBM se dosificó a una corriente de N_2 , la cual se hizo circular a través de una determinada masa de suelo (lecho). Como resultado de estas experiencias, se obtuvieron curvas que representan la concentración de TBM en la corriente efluente del lecho en función del tiempo. Dicha concentración pudo determinarse mediante cromatografía de gases. Con el objetivo de representar el proceso de adsorción/desorción de TBM, se ha resuelto un modelo matemático del lecho experimental. Utilizando este modelo y una rutina de regresión no-linear multiparamétrica se han ajustado los parámetros cinéticos y de transporte que caracterizan el proceso.

B 109

**REGENERACION DE CATALIZADORES DE Na/MgO
UTILIZADOS EN LA REACCION DE CONDENSACION DE
CITRAL CON ACETONA**

Jablonski, E.L., Vilella, J. y Scelza, O.A.

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de
Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral CONICET
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina
e-mail: ejablons@fiquis.unl.edu.ar**

La obtención de pseudoiononas a partir de la condensación de citral con acetona usando Na/MgO se produce con una selectividad muy alta y en condiciones ventajosas debido a la facilidad que ofrece la catalisis heterogenea para la separación posterior del producto. No obstante durante la reacción el catalizador es envenenado totalmente por la pseudoionona. Por tal razón se debe regenerar el mismo, poniendolo en contacto con acetona y agitando vigorosamente la mezcla. A efectos de optimizar el proceso se variaron los tiempos de contacto, el volumen de acetona usado y el número de lavados. Posterior a la regeneración se realizaron pruebas de actividad recuperandose en el mejor de los casos solo un 54% de la actividad inicial del catalizador fresco. De los resultados se puede inferir que hay una parte de la pseudoionona que se adsorbe en forma irreversible sobre el catalizador.

B 110

**INFLUENCIA DEL Na Y K EN CATALIZADORES DE
Pt/Al₂O₃ USADOS EN EL REFORMADO DE CH₄ CON CO₂**

Jablonski, E.L., Ballarini, A.; Scelza, O.A. y Castro, A.A.

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de
Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral CONICET
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina
E-mail: ejablons@fiquis.unl.edu.ar**

En este trabajo se presentan resultados del reformado de CH₄ con CO₂ usando catalizadores de Pt/Al₂O₃ con y sin agregado de Na o K. Se analiza la influencia de las condiciones operativas del proceso y la estabilidad del catalizador. El mejor comportamiento correspondió al Pt/Al₂O₃ dopado con 0.3 % de Na. La conversión de CO₂ fue superior al 70 % y la relación H₂/CO del orden de 0.6 a una temperatura de reacción de 923 K, a mayores temperaturas (973, 1023 y 1073 K) la actividad aumentó (conversión de CO₂: 98 %), manteniendose la misma selectividad. Los demás catalizadores mostraron menores valores de actividad, selectividad y relaciones H₂/CO mas bajas. El Pt/Al₂O₃ testeado a temperaturas de reacción de 923 y 973 K, mantuvo estable la conversión, a mayores temperaturas se produjo una significativa caída de actividad. No se observó deposito carbonoso sobre los catalizadores dopados con Na o K a temperaturas de reacción de 923, 973 y 1023 K, siendo inapreciable la desactivación de los mismos en función del tiempo.

B 111

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE FORMACIÓN DE
PELÍCULA DE SISTEMAS ACUOSOS POLIURETANO-
ACRILICO, MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA
ATÓMICA (AFM)**

M.E.Vela¹, G.A Guzman², A.C. Aznar², O.R. Pardini² y J.I. Amalvy²

¹INIFTA, C.C.16, Suc.4 (1900) La Plata, e-mail:mevela@inifta.unlp.edu.ar

**²CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas
Av. 52 entre 121 y 122, (B1900AYB) La Plata**

Este trabajo tiene por objetivo estudiar las propiedades de formación de películas de dispersiones acuosas formadas por mezclas de poliuretano y polímeros acrílicos y comparar con las correspondientes a los sistemas híbridos preparados mediante reacción química donde existe una unión química entre las cadenas poliméricas. Se observaron series Poliuretano(Pu)/Acrílico(Ac) de composiciones variables (Pu/Ac; 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 y 10/90 % p/p) preparadas por mezcla física (MF) sometidas a procesos de "curado" térmico o sin ellos y también se estudiaron sistemas híbridos (H) de las mismas composiciones también con o sin procesos de "curado" por temperatura. En el caso de las mezclas físicas se observa que el proceso de curado conduce a la formación de películas poco homogéneas con segregación de fases y presencia de partículas para todas las composiciones. Los sistemas híbridos mostraron una morfología más homogénea que las MF y el proceso de curado produjo películas de menor rugosidad y con menor número de defectos (poros) en las muestras con contenido de acrílico inferior a 30 % p/p. Esto permite concluir que las mezclas acrílico-poliuretano no producen películas de buena calidad y no proporcionan buena protección. Por otra parte los híbridos producen películas de buena calidad y con propiedades, de rugosidad y porosidad adecuadas para una efectiva protección del sustrato cuando la proporción de acrílico no excede el 30-40 % en peso.

B 112 RETIRADO

B 113

**CARACTERIZACION SUPERFICIAL DE LOS
SEDIMENTOS DEL EMBALSE LOS MOLINOS
(CORDOBA) MEDIANTE MEDIDAS DE MOVILIDAD
ELETROFORETICA**

L. Borgnino, M. J. Avena y C. P. De Pauli

**INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.
borgnino@fisquim.fcq.unc.edu.ar**

Es bien conocido que las distintas especies de fósforo contenidas en los sedimentos de los Embalses actúan como fuente interna de nutrientes en el proceso de eutroficación. Con el objeto de conocer los mecanismos mediante los cuales éstas especies interactúan con la interfaz sedimento - agua, es necesario comenzar con la caracterización superficial del sistema.

Este trabajo tiene como objetivo realizar una caracterización fisicoquímica y superficial de sedimentos extraídos del Embalse Los Molinos (Córdoba). Se llevaron a cabo mediciones de área superficial y distribución de tamaño de partículas de sedimentos secos extraídos de distintos puntos del Embalse. A los fines de determinar las propiedades eléctricas de la interfaz se realizaron medidas de movilidad electroforética con sedimento tratado en diferentes condiciones.

Los sedimentos extraídos de la zona de desembocadura de los ríos presentan un mayor tamaño de partícula y menor área superficial, respecto a los de la zona del centro y garganta del Embalse. La movilidad electroforética de los sedimentos frescos y lavados, para eliminar las especies de fósforo y la materia orgánica, es negativa y aproximadamente constante a valores de pH entre 5 y 10 y se hace más positiva hacia medios más ácidos. Los resultados indican que el comportamiento global de la interfaz sedimento - agua está dominado por la fracción arcillosa de las muestras.

B 114

**PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE MONOESTERES
DE SACAROSA OBTENIDOS POR CROMATOGRAFÍA
GAS LIQUIDO**

Cecilia R. de Schaefer, M.E. F. de Ruiz Holgado y Eleuterio L. Arancibia

**Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología.
Universidad Nacional de Tucumán. (4000) San Miguel de Tucumán.
e-mail: carancibia@herrera.unt.edu.ar**

Empleando la cromatografía gaseosa se han obtenido los parámetros de solubilidad de monoésteres de sacarosa con ácidos grasos. Los citados parámetros permiten calcular los coeficientes HLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) que miden la capacidad emulsificante de surfactantes. Derivados de sacarosa (M1695, P1675 y S1695) cedidos por sus fabricantes (Ryoto, Mitsubishi Foods Corp.) han sido estudiados previamente por nosotros y en este trabajo se presentan los resultados obtenidos con los monoésteres de sacarosa que han sido purificados por cromatografía líquida. Los volúmenes de retención específicos de diversos solventes empleados como solutos en el tren cromatográfico fueron medidos a diferentes temperaturas en columnas que contenían monoésteres de sacarosa como fases estacionarias. Las constantes de Henry fueron calculadas y se obtuvo la solubilidad de los diferentes solventes en los surfactantes estudiados. Los resultados fueron analizados sobre la base de las teorías de Flory-Huggins y de Hildebrand obteniendo el parámetro de solubilidad de los surfactantes a diferentes temperaturas. Los coeficientes HLB obtenidos para estos surfactantes purificados nos ha permitido analizar el comportamiento como emulsificante de los surfactantes derivados de sacarosa comerciales y los purificados en nuestro laboratorio.

B 115

DETERMINACION DE PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE SURFACTANTES CATIONICOS EMPLEANDO CROMATOGRAFIA GAS LIQUIDO

S. M. Bardavid¹, P. Schulz² y E. L. Arancibia¹

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exacta y Tecnología. Universidad Nacional de Tucumán. (4000) San Miguel de Tucumán. Argentina.

e-mail: earancibia@herrera.unt.edu.ar

²Departamento de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional de Sur. (8000) Bahia Blanca. Argentina.

Empleando la llamada cromatografía de gas inversa se han determinado parámetros de retención cromatográficos a partir de los cuales se han calculado los parámetros de solubilidad de surfactantes cationicos. El objetivo es obtener los coeficientes empíricos HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) que determinan la capacidad emulsificante de un surfactante.

Diversas columnas conteniendo bromuro de didodecildimetil amonio, bromuro de dioctadecildimetil amonio y bromuro de octadeciltrimetil amonio como fases estacionarias soportadas sobre Chromosorb W, NAW, 60/80, han sido preparadas. Se ha estudiado el comportamiento retentivo a de diversos solventes empleados como solutos a distintas temperaturas por encima de la zona de fusión de los surfactantes en el intervalo de 80 a 140 °C.

Los resultados han sido analizados empleando una combinación de las teorías de Flory-Huggins y de Hildebrand, que nos ha permitido obtener coeficientes de actividad a dilución infinita de los solutos y los parámetros de solubilidad de los tres surfactantes cationicos estudiados. Un análisis comparativo es realizado entre los valores calculados del coeficiente HLB en estos surfactantes cationicos con los resultados obtenidos en surfactantes no-ionicos y anionicos.

B 116

EFFECTO DE LA INHIBICION DEL NO SOBRE LA CINÉTICA DE LA REACCION CATALITICA DE NO-CO / Rh(111)

V. Bustos¹, R. Uñac¹, F. Zaera² y G. Zgrablich^{1*}

¹Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina

²Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92521, USA

*e-mail: giorgio@unsl.edu.ar

La cinética de la reducción catalítica de NO y oxidación de CO sobre Rh(111) ha sido analizada mediante simulación de Monte Carlo con un modelo de gas de red reticulada. Los resultados obtenidos aquí se complementan con aquellos experimentales reportados con anterioridad, revelando la formación de un estado intermedio N-NO como paso necesario para la producción de nitrógeno molecular como también la formación de islas de N en la superficie.

El comportamiento del diagrama de fase de estado estacionario para la reacción se analiza en términos de parámetros que representan diferentes esquemas de reacción. Se muestra como el rango de condiciones bajo las cuales la reacción puede ocurrir es influenciada por los mecanismos de la formación del estado intermedio N-NO, por la inhibición que la presencia de NO adsorbido produce en la etapa de disociación del mismo, y por otros pasos como la desorción de CO, y la difusión y desorción de NO.

B 117

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZEOLITAS DEPOSITADAS SOBRE SUSTRATOS CERÁMICOS

Juan Manuel Zamaro, María Alicia Ulla, Eduardo E. Miró
INCAPE (FIQ, UNL-CONICET)
Santiago del Estero 2879, S3000AOM Santa Fe, Argentina
e-mail: jzamaro@fiq.us.unl.edu.ar

En este estudio se analizan las principales variables involucradas en la preparación de películas de zeolitas, que tienen incidencia crítica en la calidad del recubrimiento de sustratos cerámicos (cordierita) con geometría monolítica. Las deposiciones de zeolita sobre el monolito se realizan por los métodos de i) washcoat de cristales de zeolita preformados y ii) crecimiento secundario *in situ*. En dichas preparaciones se examinan las cualidades del recubrimiento que se logra por ambos métodos utilizando Microscopía Óptica, Difracción de Rayos X (DRX) y se evalúa la estabilidad mecánica de los mismos. El espesor de las películas obtenidas por washcoat varía entre 15 a 50 μm dependiendo de la fracción de sólidos en la suspensión utilizada y del número de inmersiones realizadas. El espectro de DRX de dichas películas indican que la orientación de los cristales es al azar. Por crecimiento secundario *in situ* se obtienen películas entre 15 y 20 μm de espesor observándose adhesiones de conglomerados cristalinos debidos a nucleaciones en fase líquida. La morfología de las películas corresponde a un intercrecimiento policristalino columnar con tendencia a la orientación del eje c del cristal perpendicular a la superficie del sustrato.

B 118

ADSORCIÓN DE QUERCETINA DISUELTA EN MICELAS REVERSAS DE AOT-n-HEPTANO

L. Zingaretti, L. Boscatto, J. J. Subero, S. M. Chiacchiera
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,
Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto.

A.P. N° 3- (5800)- Río Cuarto, Córdoba. e-mail: lzingaretti@exa.unrc.edu.ar

La quercetina (3,3',4',5,7-pentahidroxi-flavona), flavonoide ampliamente distribuido en el reino vegetal, se trata de un compuesto polifenólico presente en vegetales, frutas, bebidas no alcohólicas y plantas medicinales (Ginkgo biloba, Tilia spp., Aesculus hippocastanum, etc). Abunda en manzanas, cebollas, té y vino tinto, en donde aparece como glucósido. Dependiendo de la dieta, el consumo de quercetina en la alimentación llega a superar los 500 mg diarios. Si bien, los primeros estudios sobre sus propiedades sugieren que la ingestión de grandes cantidades de quercetina podría causar cáncer en animales, existe abundante evidencia sobre sus propiedades benéficas, fundamentalmente como antioxidante y agente preventivo de cáncer. La absorción de diferentes materiales de interés biológicos sobre distintos adsorbentes se usa ampliamente en procesos de purificación, identificación, fijación y separación. La primera etapa de este proceso frecuentemente consiste en la extracción de estos productos de la matriz que los contiene. El uso de micelas como solvente ha incrementado la potenciabilidad de las extracciones clásicas. En este trabajo se presenta el estudio fisicoquímico del proceso de adsorción de la quercetina, a partir de soluciones micelares de AOT-heptano, sobre carbón activado. Se determinaron las isotermas de adsorción de AOT a 25 °C. El ajuste matemático de las mismas permitió determinar la capacidad máxima de adsorción y la constante de asociación en diferentes condiciones experimentales. Se varió la relación agua : AOT (W) en la micela y la concentración del detergente. En todos los casos se obtuvieron isotermas de adsorción tipo Langmuir, indicando la equivalencia de los sitios de adsorción en la superficie del carbono.

B 119

INTERCALACION DE HEXACIANO Ferrato(III) EN HIDROTALCITA: INTERCAMBIO IONICO & SEGREGACION DE FASES

Matías Jobbágy¹ y Alberto E. Regazzoni^{2,3}

¹INQUIMAE, FCEN, UBA, ²Instituto de Tecnología "Jorge A. Sábato", UNSAM,

³Unidad de Actividad Química, CAC, CNEA, Av. General Paz 1499, 1650-San Martín.

e-mail: jobbaga@qi.fcen.uba.ar

La hidrotalcita es un hidróxido doble laminar de fórmula, $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2A_{x/2} \cdot nH_2O$ ($0.20 \leq x \leq 0.33$), que tiene la capacidad de intercambiar aniones. La composición del espacio interlaminar está vinculada a la de la solución en equilibrio, a través de la constante de intercambio, lo que implícitamente supone que el intercambiador se comporta como una solución sólida. En este trabajo presentamos un estudio del intercambio $Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrow Cl^-$ en hidrotalcita, que ilustra las limitaciones de tal suposición. La dependencia de la fracción intercambiada, $\phi_{Fe(CN)_6^{3-}}$, con la composición de la solución indica que el intercambio se aparta marcadamente de la idealidad, pero no muestra indicios de segregación de fases: K_{ex} es 0.04 ($mol\ L^{-1}$)^{2/3}. Por el contrario, los diagramas de difracción de rayos X de los sólidos parcialmente intercambiados muestran reflexiones a 7.87 y 10.9 Å, que corresponden a las distancias $d_{(003)}$ de los sólidos HT(Cl) y HT($Fe(CN)_6$)_{1/3} puros: HT equivale a $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2$. La forma de la evolución del ancho de pico con $\phi_{Fe(CN)_6^{3-}}$, que refleja la probabilidad de encontrar espacios adyacentes ocupados por $Fe(CN)_6^{3-}$, también indica segregación. Por otra parte, los espectros IR, que presentan las bandas correspondientes al estiramiento C-N del $Fe(CN)_6^{3-}$ incorporado (un doblete a $2120-2116\ cm^{-1}$ y una banda a $2045\ cm^{-1}$), indican que el entorno del hexacianoferrato(III) no se modifica con $\phi_{Fe(CN)_6^{3-}}$. Sobre la base de estos resultados, se discute las debilidades de la descripción termodinámica del intercambio aniónico en hidróxidos dobles laminares.

B 120

ESTUDIO POR FTIR DE LA QUIMISORCIÓN COMPETITIVA DE ÁCIDOS SALICÍLICO Y OXÁLICO SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO

Ariel D. WEISZ¹, Luis A. GARCIA RODENAS¹, Pedro J. MORANDO^{1,2}, ALBERTO E. REGAZZONI¹ y Miguel A. BLESA^{1,3}

¹Unidad de Actividad Química, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica. Avda. Gral. Paz 1499 (1650) San Martín. E-MAIL:

garroden@cnea.gov.ar

²Instituto de Tecnología "J. Sábato", Universidad Nacional de San Martín

³Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de San Martín

La aplicación de técnicas FTIR-ATR al estudio de la adsorción de los ácidos oxálico y salicílico sobre TiO_2 (Degussa P-25), permitió identificar y caracterizar tres y dos especies superficiales respectivamente. Sus constantes de estabilidad, descriptas por equilibrios langmuirianos que involucran la adsorción disociativa electroneutra de los ácidos H_2L , son a pH 3.7: 2.4×10^6 , 3.0×10^4 y $3.0 \times 10^3\ mol^{-1}\ dm^3$ para el ácido oxálico, y 2.9×10^5 y $9.1 \times 10^3\ mol^{-1}\ dm^3$ para el ácido salicílico. Se siguió por FTIR-ATR el desplazamiento de cada ácido de la superficie por el agregado del otro y los resultados muestran que el oxalato desplaza completamente al salicilato quimisorbido, mientras que el salicilato desplaza sólo parcialmente al oxalato. Los resultados experimentales se explican a partir de un modelo de tres sitios: en dos de ellos es factible la adsorción competitiva de oxálico y salicílico, el tercero es sólo activo al oxalato. Se discute la relevancia de este tipo de estudios como paso previo al modelado de reacciones de fotocatalisis oxidativa.

B121

USO DE SEM-EDX PARA LA CARACTERIZACIÓN DE INTERFASES

**María Julia Yañez, Silvia Barbosa, María Alicia Volpe
PLAPIQUI (UNS-CONICET) . C.C. 717 (8000) Bahía Blanca
CRIBABB (CONICET) -
e-mail: sbarbosa@plapiqui.edu.ar**

La combinación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) con el microanálisis de rayos X por dispersión de energía (EDX) es una herramienta muy útil para el análisis de interfaces porque permite caracterizar los elementos involucrados en la zona directamente observada por SEM.

En este trabajo se presenta el análisis de la interfase polímero-vidrio y la superficie de catalizadores heterogéneos (interfase activa). Se llevaron a cabo espectros en microáreas para determinar los principales elementos presentes en la muestra. Estos elementos se siguieron a lo largo de una línea, y mediante mapas elementales superficiales.

En el caso de la interfase polímero fibra, se trabajó con PP-FV, en el cual la interfase fue modificada químicamente de modo tal que el PP estuviera químicamente adherido a la fibra. Por este método se pudo determinar la homogeneidad de la polimerización y las zonas de crecimiento del polímero, así como se pudo confirmar cualitativamente la adhesión química llevada a cabo.

En el estudio superficial de partículas de catalizadores, se analizó un catalizador modelo Pd-V₂O₅ /Al₂O₃ luego de un tratamiento de calcinación y posteriormente a una reducción alta temperatura. Se intentó determinar la interacción del metal noble con la alúmina (Al₂O₃) y con la vanadía (V₂O₅) y la posible formación de compuestos intermetálicos en los distintos tratamientos.

B 122

INCREMENTO DE LA ADHESIÓN POLIPROPILENO - VIDRIO POR POLIMERIZACIÓN DIRECTA DE PP SOBRE VIDRIO

**Luciana Gomez, Silvia Barbosa, María L. Ferreira, Daniel Damiani, Numa Capiati
PLAPIQUI (UNS-CONICET) . C.C. 717 (8000) Bahía Blanca
e-mail: sbarbosa@plapiqui.edu.ar**

La adhesión entre fases en materiales compuestos es un factor crítico en la performance mecánica de los mismos. Cuando las matrices son poliolefinas no-polares como polipropileno es imprescindible modificar la superficie de las fibras de refuerzo o agregar compatibilizantes que mejoren esta adhesión. En este trabajo se presenta un novedoso método de modificación de superficies de vidrio copolimerizando sobre ellas una hidroxí- α -olefina con propileno. La principal ventaja de este método consiste en que la unión entre el vidrio y el polímero matriz es química.

Barras de vidrio de 3 mm de diámetro se pre-trataron con distintas concentraciones de ácido fluorhídrico (HF) e hidróxido de potasio para generar suficiente concentración de hidroxilos superficiales. Luego se trataron con metilaluminoxano (MAO), con 9decen-1-ol y a este material se lo copolimerizó con propileno utilizando catalizadores metalocénicos. Estas muestras se caracterizaron superficialmente por SEM-EDX. Se prepararon muestras de PP comercial y barras de vidrio en forma coaxial. La adhesión PP-vidrio se evaluó mediante ensayos de "pull-in". Se observa un fuerte incremento de la misma respecto de la fibra sin tratar. Este incremento es función de la concentración de polímero en la barra así como del tratamiento químico efectuado a la misma. Es importante destacar que además del aumento en la tensión de despegue se notan cambios en la resistencia de la interfase.

B 123

MODIFICACION DE LA INTERFASE PP/PS POR REACCION IN-SITU

Mónica Díaz, Silvia Barbosa, Numa Capiati
PLAPIQUI (UNS-CONICET) . C.C. 717 (8000) Bahía Blanca
e-mail: sbarbosa@plapiqui.edu.ar

Las mezclas de polímeros de interés comercial, son generalmente incompatibles. Así, los dominios de la fase minoritaria no se dispersan bien en la mayoritaria debido a la alta tensión interfasial, generando partículas grandes, polidispersas en tamaño, con baja adhesión y no estables en procesamientos ulteriores debido a la coalescencia entre ellas. Todos estos factores generan mezclas con malas propiedades finales. La compatibilización entre fases es la alternativa para lograr evitar estos problemas. Dentro de las técnicas de compatibilización, se sabe que el mezclado reactivo es una de las más eficientes.

En este trabajo se lleva a cabo la compatibilización reactiva de PP y PS mediante la reacción de alquilación de Friedel-Crafts en fundido, utilizando $AlCl_3$ como ácido de Lewis. De este modo, se generan copolímeros por injerto entre los componentes de la mezcla que tienen efecto emulsificante sobre la misma. Esto implica que logran reducir la tensión interfasial, estabilizar la morfología y además proveen mayor adhesión entre fases en el estado sólido.

La compatibilización reactiva se llevó a cabo variando la cantidad de catalizador usada, directamente relacionada con la cantidad de copolímero generado y se analizó el efecto sobre la interfase. Las mezclas se caracterizaron por microscopía electrónica (SEM), para analizar la morfología de las mezclas, cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) copolímero y espectroscopia infrarroja (FTIR), previa extracción de los polímeros no reaccionados, para cuantificar el rendimiento de la reacción y el grado de injerto obtenido.

B 124

MEZCLAS TERNARIAS DE POLÍMEROS COMERCIALES DE PE/PP/PS. EFECTO DEL AGREGADO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES SOBRE LA INTERFASE

Mónica Díaz, Silvia Barbosa, Numa Capiati
PLAPIQUI (UNS-CONICET) . C.C. 717 (8000) Bahía Blanca
e-mail: sbarbosa@plapiqui.edu.ar

En los últimos tiempos, existe un gran auge de nuevos materiales poliméricos obtenidos mediante mezclado de homopolímeros y/o copolímeros. No obstante, los polímeros son *marcadamente incompatibles* y luego del mezclado se *generan microestructuras no homogéneas*. Los dominios macroscópicos conducen a propiedades mecánicas pobres. Estas pueden mejorarse por adición de agentes compatibilizantes, tales como copolímeros u otro componente polimérico que modifique las interfases disminuyendo la tensión interfasial. Las propiedades de los polímeros multicomponentes dependen de las estructuras fundamentales. El control y diseño de estas estructuras es uno de los más efectivos modos de producir nuevas funciones o propiedades para estos materiales.

En este trabajo se estudia la compatibilización de una mezcla ternaria de polímeros comerciales como son PE, PP y PS. Se prepararon mezclas en la proporción 70/20/10 respectivamente con el objeto de simular una mezcla de residuos plásticos domiciliarios. Se agregaron dos copolímeros por injerto PE-g-PS y PP-g-PS, obtenidos por reacción de Friedel-Crafts de sus homopolímeros componentes. Se estudió la morfología resultante y las propiedades mecánicas. Se encontró que a pesar de que se logró el efecto emulsificante (disminución del tamaño de partícula de las fases minoritarias), por la modificación de la interfase, no se obtuvo un incremento significativo en la performance mecánica. Este efecto podría deberse a la baja adhesión de la interfase PP/PE que no fue adecuadamente compatibilizada.

B 125

DISPERSIÓN, ADSORCIÓN Y ENTRAMPAMIENTO DE MACROMOLÉCULAS EN MEDIOS POROSOS VÍTREOS

**P. Piccirilli⁽¹⁾, E. Fontana⁽²⁾, M. V. D'Angelo⁽²⁾, S. Boeykens⁽¹⁾,
C. Vázquez^(1,3), N. Temprano⁽¹⁾.**

⁽¹⁾ LaQuiSiHe (Laboratorio de Química de Sistemas Heterógenos y ⁽²⁾ GMP (Grupo de Medios Porosos), Facultad de Ingeniería, UBA. P. Colón 850- (1063)- Buenos Aires.

⁽³⁾ X-Lab (Laboratorio de Rayos X), Centro Atómico Constituyentes, CNEA. Av. de los Constituyentes 1499- (1650) – San Martín.

e-mail: patriciapiccirilli@hotmail.com

En este trabajo se estudiaron y modelaron las alteraciones en el comportamiento de las dispersiones acuosas de scleroglucano (bioglucopolisacárido), ocasionadas por fenómenos interfaciales durante procesos de flujo a través de matrices complejas. En particular, se trabajó en experiencias modelo que permitieron cuantificar, por separado, la variación de la adsorción del scleroglucano sobre los distintos componentes de la matriz sólida y su posterior entrampamiento o taponado de poros, en diversas condiciones de temperatura, fuerza iónica y acidez del medio. Se estudiaron, en cada caso, las modificaciones estructurales que sufre la dispersión polimérica frente a estos fenómenos y se analizó la incidencia en sus propiedades reológicas.

Este trabajo resulta de interés para seleccionar la dispersión más adecuada, para su empleo en industrias en las que el scleroglucano presenta variadas aplicaciones: recuperación asistida de petróleo, alimentos, cosméticos, medicamentos y pinturas.

B 126

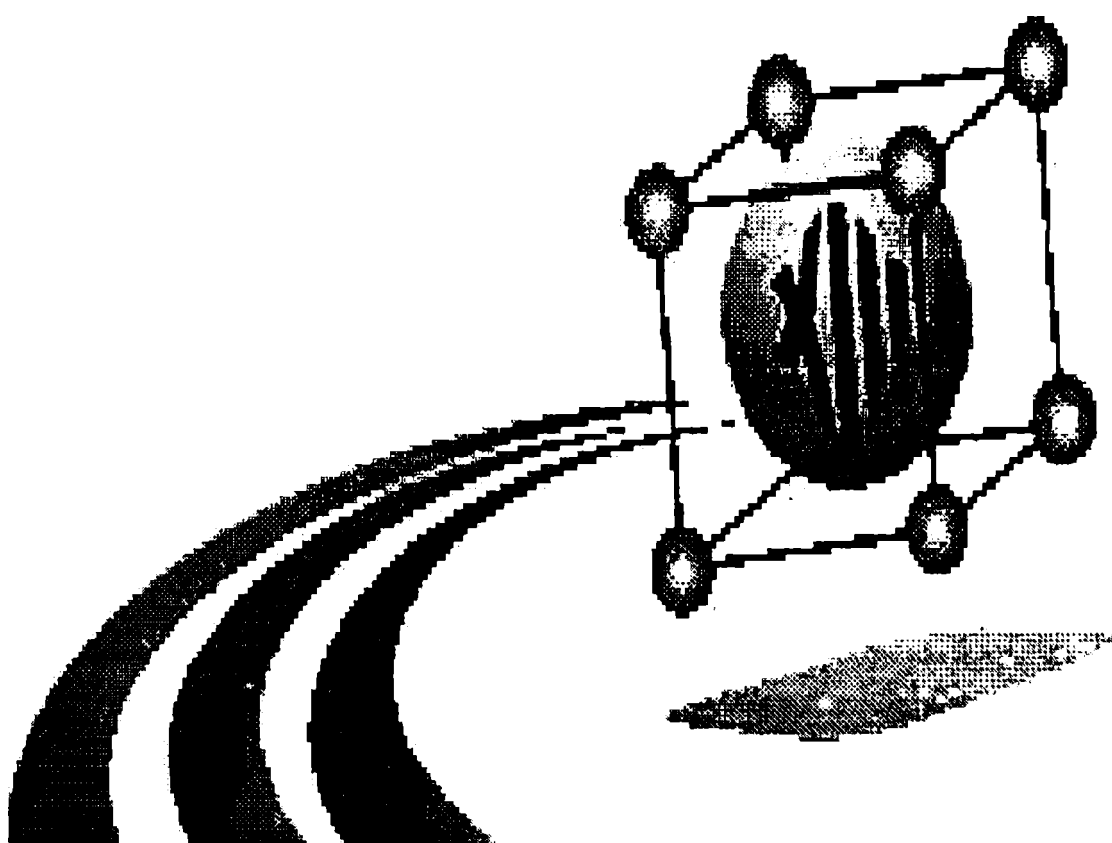
EFEECTO DEL AZUFRE E HIDROGENO EN LA COHESION DE UN BORDE DE GRANO EN Fe

**S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan
Universidad Nacional del Sur
Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca
sbgesari@criba.edu.ar**

Es un hecho conocido que las propiedades mecánicas de los materiales pueden cambiar significativamente debido a pequeñas concentraciones de impurezas que segregan a los bordes de grano (BG). Una de ellas es el H, como lo prueban numerosos trabajos experimentales y teóricos. Los aceros comerciales, aún los más simples, presentan varias impurezas entre las que siempre se encuentra el S. El efecto del H se debe examinar por lo tanto junto con el de otros elementos presentes. En este trabajo se investiga el efecto de la segregación del S e H sobre los enlaces metal-metal en un borde de grano (BG). Se estudia la estructura y las propiedades electrónicas de estos átomos como impurezas en el borde de grano simétrico "tilt" en Fe $\Sigma = 5$ (013) [100] mediante la teoría de orbitales moleculares de superposición atómica y deslocalización electrónica (ASED-MO). La contribución de cada orbital a la estructura electrónica se sigue mediante las curvas de densidad de estados (DOS) mientras que el enlace químico se analiza mediante la integral de solapamiento (COOP). Para simular el borde se utilizó un "cluster" de gran tamaño, conteniendo 196 átomos de Fe. Los resultados muestran que las impurezas inducen una gran relajación en el BG y que los BG son una zona energéticamente favorable para la acumulación de H y de S. No se encontró asociación S-H. El efecto perjudicial del H es mucho menos importante comparado con el del S.

SECCIÓN C

QUÍMICA TEÓRICA, ESPECTROSCOPIA Y ESTRUCTURA



**XIII Congreso Argentino
de Fisicoquímica y Química Inorgánica.
7 al 10 de Abril – 2003 - Bahía Blanca - Argentina**

SECCIÓN C

Sección y Número	TITULO	AUTORES	Modalidad
C1	CONFORMACION PREFERENCIAL EN 1,3-TIOXANOS DISUSTITUIDOS	J. Guillermo Contreras ⁽¹⁾ y Sandra T. Madariaga ⁽²⁾	Oral
C2	ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD CONFORMACIONAL DEL CF ₃ OOC(O)F	Erben, Mauricio Federico; Della Védova, Carlos Omar.	Oral
C3	FOTOFRAGMENTACIÓN Y EVALUACIÓN DE PRODUCCIÓN DE IONES DE FC(O)SCL Y CLC(O)SCL UTILIZANDO RADIACIÓN SINCROTRÓN VUV Y DE RAYOS X DE BAJA ENERGÍA	Erben, Mauricio; Romano, Rosana; Della Védova, Carlos.	Oral
C4	COMPLEJOS MOLECULARES DE VAN DER WAALS: ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEORICO	Rosana Mariel ROMANO	Oral
C5	DETECCIÓN OPTOACÚSTICA DE CLOROFORMO CON UN LÁSER TEA DE CO ₂	J. Codnia ¹ , V. Slezak ¹ , A. Peuriot ¹ , G. Santiago ² , M. L. Azcárate ¹	Poster
C6	BLOQUEANTES DE CANALES DE SODIO NEURONALES: UN NUEVO OBJETIVO EN EL DESARROLLO DE FÁRMACOS ANTICONVULSIVOS	Silvina Tasso ¹ , Luis Bruno-Blanch ¹ y Guillermina Estiú ²	Poster
C7	INFLUENCIA DE LAS DIFERENTES CADENAS LATERALES DE AMINOACIDOS EN LA ESTABILIDAD DE LAS FORMAS α -HELICE	A. M. Rodríguez ^a , M. A. Zamora ^a , D. Rojas ^b , N. Peruchena ^b , R. D. Enriz ^a	Poster
C8	LA α -CICLODEXTRINA SUSTITUIDA COMO SELECTOR MOLECULAR Y ENANTIOMÉRICO. -CÁLCULOS TEÓRICOS-	Doris BARBIRIC ¹ , Eduardo A. CASTRO ²	Poster
C9	PROPIEDADES LUMINISCENTES DE BORATOS DOPADOS CON DY, EU, SM Y CU	María C. Grasselli ¹ , Araceli E. Lavat ¹ , Martín Santiago ² y Eduardo Casselli ²	Poster

C10	TERMOQUÍMICA DE ÓXIDOS DE CLORO: ClO_x (X=3, 4) Y Cl_2O_x (X=3-7)	Juan E. Siere y Carlos J. Cobos	Poster
C11	ENERGÉTICA Y CONFORMACIONES DE $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ Y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$	Maria E. Tucceri y Carlos J. Cobos	Poster
C12	ANÁLISIS CONFORMACIONAL <i>AB INITIO</i> DE UN INTERMEDIARIO DE REACCIÓN	J. C. Garro, M. R. Estrada, G. N. Zamarbide, F. Tomás Vert * y C. A. Ponce.	Poster
C13	ESTUDIO TEÓRICO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL PARA LA SERIE DE COMPUESTOS CF_3SX (X = H, F, Cl, Br, I)	A. E. LEDESMA ¹ , S. A. BRANDAN ¹ , A. BEN ALTABEF ¹ y E. L. VARETTI ²	Poster
C14	ESTUDIO <i>AB INITIO</i> DEL EFECTO SOLVENTE SOBRE LA CONFORMACIÓN DE 2'-HIDROXI-4'-X-CHALCONAS	Ángel C. Devia, Mario R. Estrada, Graciela N. Zamarbide y Ferdinando H. Ferretti	Poster
C15	ESTUDIO CONFORMACIONAL DE CICLONONANO. IDENTIFICACIÓN DE LOS DISTINTOS CAMINOS DE INTERCONVERSIÓN CONFORMACIONAL EN LA HIPERSUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL <i>AB-INITIO</i> Y DFT.	L.N. Santagata ^a , J.A. Bombasaro ^b , F.D. Suvire ^b y R.D. Enriz ^b	Poster
C16	DETERMINACIÓN DE LA UNIÓN ADSORBATO-ADSORBENTE POR PROTONACIÓN EN FUNGICIDAS-MONTMORILLONITA	B. Lombardi, P. Eloy*, M. Genet* y R.M. Torres Sánchez	Poster
C17	ESTUDIO TEÓRICO SOBRE PROTONACIÓN Y DIPROTONACIÓN DE DIAZANAFTALENOS QUE SIRVEN DE BASE PRODRUGA	César A. Spedaletti, Mario R. Estrada, y Francisco Tomás Vert*	Poster
C18	DINÁMICA DE SOLVATACIÓN EN AGREGADOS POLARES INDUCIDA POR EXCITACIONES ELECTRÓNICAS	M. Dolores ELOLA ¹ y Daniel LARIA ^{1,2}	Poster
C19	DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS SIMPLES EN MEDIOS ACUOSOS SUPERCRÍTICOS	Esteban Clavero ¹ y Daniel Laria ¹	Poster

C20	ESPECTROS VIBRACIONALES Y ESTUDIO TEORICO DEL TRICLOROMETANO SODIATO DE 2,2,2 TRIFLUOROETILO	M. E. TUTTOLOMONDO ¹ , A. NAVARRO ² , E. L. VARETTI ³ y A.BEN ALTABEF ¹	Poster
C21	ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS Y TEORICOS DE INDOMETACINA, ACIDO NIFLUMICO Y ACIDO DICLOFENICO	<u>Maria Eugenia Russo¹</u> , <u>Maria Gabriela Echeverria¹</u> , Néstor E. Massa ² , Alicia Jubert ³	Poster
C22	ESTUDIO OM (DFT) DE LA ESTRUCTURA DE NITRITO DE 1-FLUORETANO	J. A. Bombasaro, M.R. Estrada, G.N. Zamarbide, J.Sánchez Marín* y C.A. Ponce	Poster
C23	PROPIEDADES VIBRACIONALES DEL BIH ₃	<u>Enrique J. Baran</u>	Poster
C24	SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR DE LOS MOVIMIENTOS CONCERTADOS EN LA PROTEINA PYP	M.B. López	Poster
C25	RETIRADO		
C26	RETIRADO		
C27	EFECTOS DEL SOLVENTE SOBRE LA HIPERSUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL DE GLU, GLN, ASP Y ASN UTILIZANDO EL METODO IPCM	<u>M. A. Zamora</u> , A. M. Rodríguez, E. A. Jáuregui, R. D. Enriz	Poster
C28	ESTUDIO CONFORMACIONAL Y ELECTRONICO DE N-FENILALQUIL-3,4-DICLORO-MALEIMIDA. UN ESTUDIO <i>AB-INITIO</i> Y DFT	<u>M.A. Zamora</u> , M.F. Masman, J.A. Bombasaro, S.E. Villagra y R.D.Enriz	Poster
C29	PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NANOAGREGADOS H ⁺ (H ₂ O) _N	<u>Mariano Galvagno¹</u> y <u>Javier Rodriguez¹</u>	Poster
C30	MECANISMO DE UNIÓN PARA LAS N-ALQUILBENCILTETRA HIDROISOQUINOLEINAS AL RECEPTOR D1 DE DOPAMINA. ESTUDIO TEÓRICO	<u>F.D. Suvire^a</u> , M.A. Zamora ^a , N. Cabedo ^b , I. Andreu ^b , D. Cortes ^b y R.D. Enriz ^a .	Poster

C31	DEPENDENCIA ESTRUCTURAL Y DEL MOMENTO DIPOLAR CON EL TAMAÑO DE CLUSTERS KI(H ₂ O) _N (N = 5, 10 Y 42): UN ENFOQUE TEÓRICO	G Moriena, M. C González Lebrero, E. Marceca y D. Estrin	Poster
C32	PREPARACIÓN Y ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS Y TEÓRICOS DE NAFTOATOS DE 2-ACETILFENILO	<u>Romina C. Taira</u> , ¹ Néstor E. Massa, ² Alicia H. Jubert, ² Gustavo P. Romanelli, ^{3,4} Jorge L. Jios, ⁵ Juan C. Autino ³	Poster
C33	SOLVATACIÓN DE CUMARINA-314 EN LA INTERFAZ AIRE-AGUA	Diego A. PANTANO ^a y Daniel LARIA ^b	Poster
C34	ELECTRONES SOLVATADOS EN AMONIACO SUPERCRÍTICO: EFECTO DE LA DENSIDAD DEL MEDIO	G. Sciaini ^a , E. Marceca ^a , Roberto <u>Fernández-Prini</u> ^{a,b}	Poster
C35	COMBINACION DE DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS CON DFT PARA DEFINIR LAS CONSTANTES DE FUERZA EN LA SERIE CF ₃ OX (X= H, F, CL, BR)	L. E. Fernández ^a y E. <u>L. Varetti</u> ^b	Poster
C36	ESTUDIO TEORICO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE LA SERIE CF ₃ SEX (X= H, D, CL, BR)	L. E. Fernández ^a y E. <u>L. Varetti</u> ^b	Poster
C37	RETIRADO		
C38	APLICACIONES DEL MÉTODO DEL CAMPO DE FUERZA ESCALADO (SQM) AL ESTUDIO DE LOS HALUROS DE SULFURILO SO ₂ X ₂ (X= F, CL, BR) Y SO ₂ XF (X= CL, BR)	L. E. Fernández ^a , M.G. Verón ^a y E. L. <u>Varetti</u> ^b	Poster
C39	RETIRADO		
C40	ESTUDIO VIBROCONFORMACIONAL DE MOLÉCULAS DEL TIPO XN= SF ₂	<u>N.L. Robles</u> ^a , A.G. Iriarte ^a , R.M.S. Álvarez ^a , C.O. Della Védova ^b y E.H. Cutin ^a	Poster
C41	ESTUDIO TOPOLÓGICO DE LIGANDOS CON ACTIVIDAD FARMACOLÓGICA	Lopez Tevez, L., <u>Okulik, N.</u> ; Jubert, A. H	Poster
C42	ESTUDIO DE CORRELACION ENTRE EL ESTADO E Y LA ACTIVIDAD INHIBITORIA MAO DE XANTONAS	Núñez, M. B.; Maguna, F. P.; <u>Okulik, N. B.</u> ; Castro, E. A.*	Poster

C43	ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL MECANISMO DE TRANSNITROSACIÓN ENTRE TIOLES Y NITROSOTIOLES	L. Perissinotti, F. Doctorovich, D. Estrin y A. Turjanski	Poster
C44	PARAMETRIZACION DE POTENCIALES POR TEMPLADO SIMULADO: APLICACION AL POTENCIAL INTERMOLECULAR H ₂ O-H ₂ O	<u>Raúl A. Bustos Marún</u> ; Eduardo A. Coronado; Juan Carlos Ferrero.	Poster
C45	EFEECTO ISOTÓPICO DE DEUTERIO Y RMN APLICADO AL ESTUDIO DE TAUTOMERIA Y ENLACE DE HIDRÓGENO	<u>N. Buceta^a</u> , <u>J. Jios^a</u> , <u>M. Schettino^a</u> , <u>C. O. Della Védova^{a,b}</u> , <u>G. P. Romanelli^c</u> , <u>J. C. Autino^c</u>	Poster
C46	ANÁLISIS VIBRACIONAL Y ESTRUCTURAL DE CF ₃ C(O)NS(F)CF ₃	<u>M. I. Mora Valdez¹</u> , <u>E. H. Cutin¹</u> , <u>C. O. Della Védova²</u> , <u>H. Oberhammer³</u>	Poster
C47	ESTUDIOS ESPECTROCÓPICOS VIBRACIONAL Y TEÓRICO DE 2-ISOPROPIL-5-METIL-1,4-BENZOQUINONA	<u>A. M. Benavente¹</u> , <u>A. B. Raschi¹</u> , <u>E. Romano¹</u> , <u>A. Ben Altabef¹</u> , <u>F. Partal²</u> , <u>J. J. López²</u>	Poster
C48	ESPECTRO ELECTRÓNICO DEL ION NITROPRUSIATO	<u>J. Molina²</u> , <u>E. Ottavianelli²</u> , <u>M. Finetti²</u> , <u>R. Pis Diez³</u> , <u>A. Jubert³</u>	Poster
C49	ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE INTERACCIONES MOLECULARES DÉBILES EN DERIVADOS DE NAFTIRIDINA	<u>Leandro Castillo</u> , <u>Marisa Santo</u> , <u>Liliana Giacomelli</u> , <u>Rosa Cattana</u> , <u>Juana Silber</u> , <u>Mercedes M. Blanco</u> , <u>Gustavo Levin</u> , <u>Isabel A. Perillo</u>	Poster
C50	ESTUDIO TEORICO DEL MECANISMO DE REACCION DE SULFAMIDAS CON ACCION ANTICONVULSIVA	<u>Gavernet L.¹</u> , <u>Saravi Cisneros H.¹</u> , <u>Bruno Blanch L.¹</u> y <u>Estiú G.²</u>	Poster
C51	ESTUDIOS DE RPE EN HALOASPIRINATOS DE COBRE(II)	<u>Eduardo M. Rustoy¹</u> , <u>Oscar V. Quinzani¹</u> y <u>Carlos Brondino²</u>	Poster
C52	BUSQUEDA DE DESCRIPTORES MOLECULARES DERIVADOS DE CALCULOS HF/3-21G QUE PERMITAN LA CLASIFICACION ENTRE COMPUESTOS CON ALTA Y BAJA ACTIVIDAD ANTI HIV-1	<u>Marta B. Santillán¹</u> y <u>Juan M. Luco²</u>	Poster

C53	ESTRUCTURA ELECTRONICA DE REDES LINEALES DE AGUA: PUENTES HIDRÓGENO	González, P.J. 1 y Rodrigues, D.E. 1,2	Poster
C54	EFECTO DEL AGREGADO DE MN(II) A DISTINTOS TIEMPOS DE SÍNTESIS SOBRE LA ESTRUCTURA DE α -FEOOH	Elsa E. SILEO ² , Mariana ALVAREZ ¹ y Elsa H. RUEDA ¹	Poster
C55	OXIDACION DE TIOSACARINA POR COBRE (II). ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCOPICO DE LA BIS(TIOSACARINA	Gabriela P. Telleria ¹ , Oscar V. Quinzani ¹ , Oscar E. Piro ²	Poster
C56	COMPUESTOS CON ENLACE S-O: PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE FC(O)SOC(O)CF ₃ Y CF ₃ C(O)SOC(O)CF ₃	S.E. Ulic ^{1,2} , A. Hermann ² y C. O. Della Védova ^{2,3}	Poster
C57	DETERMINACION DE LA INTENSIDAD DE LA UNIÓN HIDRÓGENO INTRAMOLECULAR DE 2-HIDROXI-CHALCONAS <i>P</i> -SUSTITUIDAS	Angel C. Devia, Mario R. Estrada, Ferdinando H. Ferretti y Francisco Tomás Vert*	Poster
C58	ESTUDIO TEORICO COMPARATIVO ENTRE LAS SERIES DE COMPUESTOS VOX ₃ Y POX ₃ (X = F, CL, BR, I)	C. SOCOLSKY ¹ S. A. BRANDAN ¹ , A. BEN ALTABEF ¹ y E. L. VARETTI ²	Poster
C59	EFECTO SOLVENTE SOBRE PROBABLES ESTRUCTURAS CETO-ENOL DE 5,7,3'-TRIHIDROXI-4'-METOXI-FLAVANONA	M. Sancho, P. C. Rossomando, E. E. García, S. E. Blanco, F. H. Ferretti	Poster
C60	COMPARACIÓN DE DISTINTAS METODOLOGÍAS EN EL ESTUDIO TEÓRICO DEL SISTEMA CH ₃ OH-CU ₃	Lazaro J. YAMIN ¹ , Manuel F. GOMEZ ^{1,2} , Luis A. ARRUA ^{1,2}	Poster
C61	RETIRADO		
C62	ESTUDIO DE LA HSEP CONFORMACIONAL DEL ACETATO DE (Z)-13-HEXADECEN-11-INOLO	Chamorro, E ¹ , Benitez, E ¹ , Sequeira, A ¹ y Peruchena, N. M ²	Poster
C63	PUNTOS CRITICOS DE LA DISTRIBUCIÓN LAPLACIANA DE LA DENSIDAD ELECTRONICA EN CATIONES N-C ₄ H ₁₁ ⁺	Lobayan, R.M. ¹ , Sosa, G.L. ¹ , Jubert, A.H. ² y Peruchena, N. M ¹	Poster
C64	RETIRADO		
C65	ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ELECTRONICO DE LAS ESPECIES CH ₅ ⁺ Y C ₂ H ₇ ⁺	Okulik, N.B. ¹ , Jubert, A.H. ² y Peruchena, N. M. ³	Poster

C66	LLAMATIVAS ESTRUCTURAS DE NUEVOS COMPLEJOS DE CD Y ZN CON EL ANIÓN SULFATO (VI) Y QUELLATOS ORGÁNICOS NITROGENADOS	Miguel A. Harvey ^{1,3} , Sergio Baggio ^{2,3} , Ricardo Baggio ⁴ , Leopoldo Suescun Pereyra ⁵	Poster
C67	CALCULO DE LA ENERGIA DE ADSORCION DE CO SOBRE PT(531)	N. Rendtorff ¹ , M.C. Cordero ¹ , E.E. Mola ¹ , J.L. Vicente ¹ , V.A. Ranea ¹ , D.A. King ²	Poster
C68	MECANISMO DE ACCIÓN DE FLUOROQUINOLONAS ANTIBACTERIANAS: ANALISIS DE LA FACTIBILIDAD DEL MODELO COOPERATIVO	Graciela Pinto Vitorino ^a , María Rosa Mazzieri ^b y Gustavo D. Barrera ^c .	Poster
C69	SINTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL TEORICO DEL CCL ₃ SO ₂ OH	F. Dupuy ¹ , P. Giménez ¹ , M.E. Tuttolomondo ¹ , E. L. Varetti ² , A. Ben Altabef ¹ .	Poster
C70	ESTUDIO VIBRACIONAL Y ESTRUCTURAL DE OXOTETRAHALOMETALATOS. II- ANIÓN OXOTETRACLOROVANADATO (V).[VOCL ₄]-.	M. L. ROLDÁN ¹ , H. E. LANÚS ¹ , E. L. VARETTI ³ , J. J. LOPEZ ² , S. A. BRANDÁN ¹ , A. BEN ALTABEF ¹	Poster

C 1
Oral**CONFORMACION PREFERENCIAL EN 1,3-TIOXANOS
DISUSTITUIDOS****J. Guillermo Contreras⁽¹⁾ y Sandra T. Madariaga⁽²⁾****1) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción Casilla 120-C.
gcontrer@udec.cl. Concepción-Chile****2) Centro Superior en Ciencias Básicas, Universidad Austral de Chile. Casilla 1327.
smadaria@uach.cl. Puerto Montt-Chile**

El comportamiento conformacional de heterociclos saturados de seis miembros que contienen azufre no puede ser explicado solo sobre la base de los efectos estéricos e interacciones dipolares, sino que también sobre la base de factores electrónicos que determinan la conformación preferencial en éstos compuestos. Los heterociclos sustituidos que contienen oxígeno o azufre se comportan diferentes respecto a los homólogos del ciclohexano.

En éste trabajo se presenta el estudio mediante métodos *ab-initio* de las conformaciones preferenciales de una serie de heterociclos de seis miembros saturados. Los heterociclos estudiados contienen dos heteroátomos diferentes en el anillo (azufre y oxígeno). Datos estructurales electrónicos y espectrales que se calculan para todas las especies permiten obtener algunas tendencias y generalizaciones para predecir la estereoquímica de dichos heterociclos.

El análisis de las funciones de onda de los orbitales moleculares calculadas a los niveles teóricos con set de base de gran flexibilidad e inclusión de funciones de polarización, difusión y efectos de correlación electrónica han permitido determinar la importancia de los efectos estéricos y electrónicos sobre las conformaciones preferidas en éstos heterociclos.

C 2
Oral**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA
ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD CONFORMACIONAL DEL
CF₃OO(O)F****Erben, Mauricio Federico; Della Védova, Carlos Omar.
CEQUINOR (CONICET-UNLP), LaSeISiC, (1900) La Plata.
E-mail: erben@quimica.unlp.edu.ar**

La característica estructural más interesante de los peróxidos (X₂O₂) es su ángulo diedro $\delta(\text{XOOX})$. Para el compuesto más simple H₂O₂ este ángulo tiene un valor de 120(5)° en fase gaseosa, pero en otros peróxidos es mayor: 123(4)° para (CF₃)₂O₂, 129(2)° para (SF₃)₂O₂, 135(5)° en caso de (CH₃)₂O₂, y 166(3)° en (tBu)₂O₂. Dos tendencias son evidentes a partir de esta limitada serie de resultados experimentales: el ángulo diedro varía con el aumento del requerimiento estérico de los sustituyentes y con propiedades electrónicas de tipo inductivas ((CF₃)₂O₂ y (CH₃)₂O₂). Usualmente, la explicación cualitativa para la orientación "gauche" de los sustituyentes en peróxidos está dada por la interacción de los pares libres de los oxígenos y el efecto anomérico. De acuerdo con este modelo, el ángulo diedro debe ser $\geq 90^\circ$. No obstante el ángulo diedro de los peróxidos difluoro y dicloro es menor (88.1(4)° en el F₂O₂ y 81.03(1)° en el Cl₂O₂). Similarmente, en una serie de peróxidos simétricos y asimétricos recientemente reportada, el ángulo diedro vinculado con el enlace O-O es también menor a 90°. A fin de contribuir a la elucidación de los factores que afectan la estructura y el comportamiento conformacional en moléculas con enlaces peróxido, se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos para el CF₃OO(O)F. Esta molécula fue estudiada utilizando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa (GED), espectroscopias vibracionales (IR(gas), Raman(líquido) y IR(en matrices)) y cálculos mecánico cuánticos.

C 3
Oral**Fotofragmentación y evaluación de producción de iones de FC(O)SCI y ClC(O)SCI utilizando radiación sincrotrón VUV y de rayos X de baja energía****Erben, Mauricio; Romano, Rosana; Della Védova, Carlos.**
CEQUINOR (CONICET-UNLP), LaSeISiC, 47 esq. 115, (1900)La Plata
E-mail: carlosdv@quimica.unlp.edu.ar

La utilización de radiación sincrotrón como herramienta para el estudio de la estructura electrónica; tanto de electrones de valencia como internos, de superficies, polímeros y moléculas en fase gaseosa, entre otros, inauguró un nuevo capítulo en este área de investigación. Las ventajas que posee esta técnica respecto de sus predecesoras XPS y UPS se vinculan con la posibilidad de utilizar radiación monocromática y linealmente polarizada en un amplio rango del espectro generalmente con altas intensidades. Además, la implementación de modernos sistemas de detección electrónicos y de iones, permiten obtener los canales de disociación que se originan en los procesos de excitación electrónica.

Continuando con el estudio de compuestos sulfenilcarbonílicos se presentan resultados obtenidos en el estudio de los espectros fotoelectrónicos (en la región VUV y de rayos X de baja energía) y de los canales de disociación para FC(O)SCI y ClC(O)SCI. Esta investigación forma parte de un proyecto más amplio realizado en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) utilizando las líneas de luz SGM y TGM. Se midieron los espectros fotoelectrónicos utilizando técnicas de detección en coincidencia de electrones e iones (PEPICO) entre 100 y 1000 eV. Éstas constituyen las primeras medidas experimentales de este tipo que se realizan para esta familia de compuestos. Se determinaron las transiciones electrónicas debidas a los electrones 2p de los átomos de S y Cl, 1s del C y O y 1s del F.

C 4
Oral**COMPLEJOS MOLECULARES DE VAN DER WAALS:
ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEORICO****Rosana Mariel ROMANO**
CEQUINOR (UNLP – CONICET). CC 962 – 1900 – La Plata
E-mail: romano@quimica.unlp.edu.ar

Se aislaron diferentes complejos moleculares en matrices de gases inertes a bajas temperaturas. Las especies más estables fueron obtenidas en fase gaseosa, y posteriormente depositadas sobre una ventana enfriada a aproximadamente 15 K. Otros complejos, menos estables, fueron aislados mediante reacciones fotoquímicas en matrices. En este último caso, el efecto de "jaula" del gas inerte sólido mantiene las dos subunidades moleculares dentro de un mismo sitio de matriz, favoreciendo de esta manera la interacción intermolecular. Las especies formadas fueron identificadas por espectroscopía FTIR.

Todos los complejos aislados fueron estudiados por métodos teóricos ab initio y de la teoría de los funcionales de la densidad. Se calcularon las energías de estabilización de las especies complejas con respecto a las subunidades moleculares sin interacción, empleando la corrección de Boys y Bernardi. En todos los casos se calcularon los espectros vibracionales, lo que permitió la caracterización de las especies encontradas como mínimos de energía y la comparación con los resultados vibracionales experimentales. El análisis de orbitales moleculares de enlace (NBO) permitió la interpretación del mecanismo de interacción entre las dos subunidades en términos de un modelo "donor-aceptor", en contraposición con modelos que proponen interacciones electrostáticas.

Entre los complejos estudiados pueden mencionarse los formados entre CO y moléculas de halógenos e interhalógenos (Cl₂, BrCl, ICl, IBr), OCS y XY (Cl₂, Br₂, I₂, BrCl, ICl, IBr), CS₂ y XY (Cl₂, Br₂, I₂, BrCl, ICl, IBr), S=CH₂ y HX (HF y HCl) y O=C=CH₂ y HSX (H₂S, CH₃SH y CH₃C(O)SH).

C 5

DETECCIÓN OPTOACÚSTICA DE CLOROFORMO CON UN LÁSER TEA DE CO₂

J. Codnia¹, V. Slezak¹, A. Peuriot¹, G. Santiago², M. L. Azcárate¹

¹Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CEILAP (CITEFA-CONICET),
Juan Bautista de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Argentina.

²Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires
Paseo Colón 850 (1063), Ciudad de Buenos Aires, Argentina

E-mail: vslezak@citefa.gov.ar

En este trabajo se presenta la detección de pequeñas concentraciones de CDCl₃ en N₂ y CHCl₃ por medio del efecto optoacústico producido por radiación de un láser de CO₂ TEA. Para ello se dispone de una celda de vidrio cilíndrica y la señal asociada con los modos acústicos radiales y longitudinales es captada por un micrófono adosado a la pared interior en el centro de la misma. La señal temporal es digitalizada y procesada en una PC mediante la aplicación de la Transformada Rápida de Fourier. El espectro obtenido muestra picos de resonancia que corresponden al primer modo radial y segundo longitudinal. La respuesta en frecuencia hasta 4800 Hz. rango en el cual es válida la aproximación de resonador unidimensional, es similar a la calculada con un modelo análogo de línea de transmisión. Se investigaron las condiciones de irradiación para no saturar la transición y poder garantizar la linealidad del método con respecto a la presión parcial del CDCl₃. En base a la calibración del sistema para el pico de resonancia de mayor amplitud, a partir de mezclas fabricadas en el laboratorio, se determina que el límite de detección es 3 mTorr de CDCl₃ en nitrógeno a presión atmosférica, para una relación S/N=1.

C 6

BLOQUEANTES DE CANALES DE SODIO NEURONALES: UN NUEVO OBJETIVO EN EL DESARROLLO DE FÁRMACOS ANTICONVULSIVOS

Silvina Tasso¹, Luis Bruno-Blanch¹ y Guillermina Estiú²

¹ Química Medicinal – Dto. Cs. Biológicas - Facultad de Ciencias Exactas – UNLP –
CC 243 - 1900 - La Plata, Argentina

²Cequinor – Dto. Cs. Químicas - Facultad de Ciencias Exactas – UNLP - CC 962 -
1900 - La Plata, Argentina, tasso@biol.unlp.edu.ar

Entre las metodologías computacionales aplicadas al descubrimiento de nuevas drogas, son de particular importancia aquellas que se basan en la comparación de los descriptores estructurales de distintos compuestos, con el fin de encontrar características comunes que permitan ser asociadas a la actividad biológica que manifiestan.

Nuestro interés particular está referido a la fármaco terapéutica de la epilepsia, que aún está lejos de ser óptima a pesar de los logros realizados en los últimos años. Los canales de sodio juegan un importante rol en la interconexión neuronal, transmitiendo los impulsos eléctricos entre células. El bloqueo de dichos canales encuentra su mayor aplicación en el descubrimiento de nuevos tratamientos para la epilepsia, siendo por lo tanto uno de los objetivos principales en el diseño de nuevas drogas anticonvulsivas.

Se analizan en este trabajo varias estructuras con acción bloqueante de los canales de sodio neuronales, mediante un análisis conformacional inicial y la posterior comparación de todas las conformaciones energéticamente factibles, con el fin de encontrar un patrón geométrico común a todos los compuestos. Este trabajo propone los requisitos estructurales mínimos que deben estar presentes en un compuesto para que este interactúe con canales de sodio neuronales. Dicha información permitirá el diseño de nuevas estructuras con potencial acción antiepiléptica.

C 7

**INFLUENCIA DE LAS DIFERENTES CADENAS
LATERALES DE AMINOACIDOS EN LA
ESTABILIDAD DE LAS FORMAS α -HELICE**

A. M. Rodríguez^a, M. A. Zamora^a, D. Rojas^b, N. Peruchena^b, R. D. Enriz^a

^aDepto. de Química, Fac. de Qca., Bioqca. y Fcia., UNSL. Chacabuco 915 (5700) San Luis. ^bArea Qca.Fca.,Depto. de Qca., UNNE. Corrientes.

E-mail: amrodri@unsl.edu.ar

Estudios recientes han mostrado que la cadena lateral de los diferentes aminoácidos pueden ejercer una fuerte influencia en la estabilización o desestabilización de las distintas conformaciones de la cadena principal. Resulta particularmente interesante realizar un estudio más profundo en el caso de las formas α_L , ya que las mismas no son formas estables en numerosos aminoácidos a pesar de ser ésta la conformación preferida en péptidos y proteínas.

En el presente trabajo se realizó un estudio de las diferentes interacciones moleculares que estabilizan las formas α_L de aminoácidos que poseen distintos tipos de cadenas laterales: neutras no polares (Ile), neutras polares (Trp, Gln, Asn, Phe) y cargadas (Glu, Asp). El estudio de las interacciones moleculares se realizó mediante el análisis topológico de la distribución de la densidad de carga electrónica (Análisis de Bader). Para este estudio las geometrías moleculares fueron optimizadas a nivel RHF/6-31G(d). Nuestros resultados muestran que la presencia de una cadena lateral cargada (como en Glu) produce profundos cambios en la estructura peptídica. En cambio, los efectos de una cadena lateral relativamente larga, ya sea polar o no polar (tales como en Gln e Ile) son significativos, pero menos cruciales para determinar las preferencias conformacionales.

C 8

**LA β -CICLODEXTRINA SUSTITUIDA COMO SELECTOR
MOLECULAR Y ENANTIOMÉRICO.
-CÁLCULOS TEÓRICOS-**

Doris BARBIRIC¹, Eduardo A. CASTRO²

¹DQIAQF. - FCEN (UBA) - Ciudad Univ. Pab. 2 - Piso 1- (1428) Buenos Aires

²CEQUINOR - FCE (UNLP) - Calle 47 y 115, C.C.16 - (1900) La Plata

E-mail: barbiric@q1.fcen.uba.ar

Las ciclodextrinas (CD's) se utilizan como selectores moleculares y quirales de probada eficacia, gracias a que discriminan formas y tamaños y a su quiralidad intrínseca. Modificadas mediante sustituyentes, se potencian sus propiedades selectivas debido al aumento de la asimetría y a interacciones más específicas sustrato-complejante. El sustituyente indolilo fluoresce en ambientes hidrofóbicos; por tanto, la β -CD sustituida con L-triptofano (L-Trp- β -CD) puede monitorearse por fluorescencia o por dicroísmo circular, para estudiar sus propiedades complejantes.

Inoue y col. comprobaron la capacidad de la L-Trp- β -CD para reconocer distintos alcoholes por selectividad molecular y enantiomérica "de buena a excelente". Propusieron la probable autoinclusión del sustituyente en la cavidad de la CD, en ausencia de sustrato. Agregado el sustrato, éste reemplaza al sustituyente en la cavidad y se establece un equilibrio de complejación. Los alcoholes estudiados por los autores fueron del ciclopentanol al ciclooctanol; (+) y (-)-mentol; 1- y 2- adamantol.

Nosotros estudiamos mediante tratamientos semicempíricos y mecanomoleculares los complejos que se forman. Obtuvimos la autoinclusión del sustituyente en la cavidad de la CD; pero de las energías de formación obtenidas resultó que el más favorecido energéticamente, tanto según PM3 como por MM, es el cicloheptanol. Esto difiere de los resultados de Inoue, pues la K , más alta informada por el autor corresponde al 2-adamantol. Para resolver este conflicto, estamos explorando la obtención de conformaciones alternativas de los complejos. Luego analizaremos las interacciones sustrato/ β -CD, responsables de la estabilidad de los complejos de esta clase.

C 9

PROPIEDADES LUMINISCENTES DE BORATOS DOPADOS CON Dy, Eu, Sm y Cu

María C. Grasselli¹, Araceli E. Lavat¹, Martín Santiago² y Eduardo Casselli²
¹**Facultad de Ingeniería, Dpto. IQ, UNCPBA, Av. Del Valle 5737, 7400-Olavarría.**
²**Facultad de Ciencias Exactas, IFAS, UNCPBA, Pinto 399, 7000-Tandil**
E-mail: cgrassel@fio.unicen.edu.ar

El SrB₄O₇ resulta ser una red huésped adecuada para iones con propiedades luminiscentes y dopada con tierras raras se aplica como dosímetro. Investigaciones recientes han mostrado que su estructura favorece la reducción de los iones dopantes en atmósfera no reductora e incluso posee la capacidad de estabilizar iones divalentes de tierras raras y Cu (I), aún en presencia de aire a temperaturas altas. En este trabajo se encaró el estudio comparativo de propiedades foto y termoluminiscentes (TL) de SrB₄O₇ dopado con Sm, Eu, Dy y Cu; utilizando vías alternativas de síntesis tanto en la obtención de la matriz como en la del material dopado. Todas las fases obtenidas se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X y espectroscopia vibracional FTIR.

Los resultados obtenidos indican que en los materiales dopados por reacción en fase sólida, la fase mayoritaria es SrB₄O₇ y se estabiliza el ión dopante en el menor estado de oxidación. En cambio, por precipitación y posterior dopado en solución, se encuentra una proporción importante de la fase SrB₂O₄ y los iones presentan el estado de oxidación mayor. Las curvas de glow del SrB₄O₇ puro y dopado permiten aseverar que las trampas involucradas en el proceso TL son las mismas en todas las muestras. El borato dopado con Dy, en solución, presenta la mayor eficiencia TL, incluso varias veces mayor que la del dosímetro comercial TLD-100, lo que justifica la investigación de su posible aplicación en el campo de la dosimetría personal de radiación ionizante.

C 10

TERMOQUÍMICA DE ÓXIDOS DE CLORO: ClO_x (x=3, 4) Y Cl₂O_x (x=3-7)

Juan E. Sicre y Carlos J. Cobos

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

E-mail: cobos@inifta.unlp.edu.ar

Se estimaron las entalpías de formación de las moléculas ClO₃, ClO₄, Cl₂O₃, Cl₂O₄, Cl₂O₅, Cl₂O₆ y Cl₂O₇ utilizando los niveles B3LYP, B3PW91, mPW1PW91 y B1LYP de la teoría del funcional de la densidad con bases extendidas hasta 6-311+G(3d2f) y aug-cc-pVQZ, y con diferentes modelos *ab initio* G3. Se emplearon para ello energías de atomización y de reacciones isodésmicas. El primer método, ampliamente utilizado, conduce a valores incorrectos para la mayoría de óxidos estudiados. Los resultados más confiables se obtuvieron a partir de esquemas de reacciones isodésmicas al nivel G3//B3LYP/6-311+G(3d2f). Los mejores valores calculados para las entalpías de formación a 298 K (en kcal mol⁻¹) son: 43,1 (ClO₃), 54,8 (ClO₄), 31,7 (Cl₂O₃), 37,4 (Cl₂O₄), 53,2 (Cl₂O₅), 52,2 (Cl₂O₆) y 61,5 (Cl₂O₇). Se calcularon energías de disociación para todos los enlaces y además se predijo la existencia de reacciones químicas que pueden transcurrir a través de la formación de óxidos de cloro altamente excitados vibracionalmente. A partir de una comparación detallada con entalpías de formación recomendadas en la literatura (NIST-JANAF, 1998; NASA, 2000; IUPAC 2002) se sugiere que, debido a la importancia real y/o potencial de éstos óxidos, como especies transientes o reservorios temporarios en la química de la estratósfera, varios de éstos valores deberían ser modificados.

C 11

ENERGÉTICA Y CONFORMACIONES DE FS(O₂)OO(O)CF Y FS(O₂)OCO

María E. Tuccheri y Carlos J. Cobos

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.

E-mail: cobos@inifta.unlp.edu.ar

Recientemente se ha estudiado la cinética de las reacciones de recombinación del radical FS(O₂)O con FC(O)O y CO mediante la técnica de fotólisis flash con láser (M.E. Tuccheri, M.P. Badens, A.E. Croce and C.J. Cobos, Chem. Comm., 71 (2001), Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 1832 (2002)). En esta comunicación se presenta el estudio teórico de la energética de ambas reacciones y el análisis conformacional de los compuestos formados en las mismas: FS(O₂)OO(O)CF y FS(O₂)OCO. Consistentemente con los datos cinéticos, el FS(O₂)OO(O)CF se forma sin una barrera electrónica apreciable, y al nivel G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) puede predecirse una entalpía de reacción a 0 K de -28,9 kcal/mol. Por otra parte, el complejo de transición [FS(O₂)O-CO][#] está ubicado a 3,9 kcal/mol por encima de los reactivos FS(O₂)O y CO. El radical formado debe superar una barrera de 14,9 kcal/mol para disociarse en FSO₂ y CO₂. El FS(O₂)OO(O)CF presenta siete barreras rotacionales, estimándose, al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d), rotaciones internas alrededor de los enlaces S-O, O-C y O-O restringidas por barreras máximas de 7,7, 11,6 y 13,9 kcal/mol. En el caso de FS(O₂)OCO las barreras que limitan las rotaciones alrededor de los enlaces S-O y O-C son de 2,9 y 6,0 kcal/mol. Se presentarán geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y entalpías de formación estándar para ambas moléculas.

C 12

ANÁLISIS CONFORMACIONAL *AB INITIO* DE UN INTERMEDIARIO DE REACCIÓN

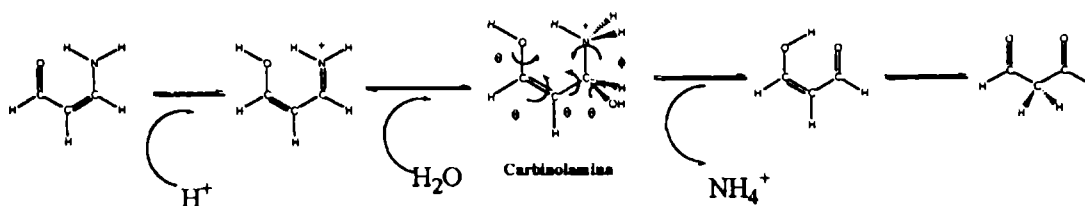
J. C. Garro, M. R. Estrada, G. N. Zamarbide, F. Tomás Vert * y C. A. Ponce.

Departamento de Química, Universidad Nacional de San Luis, SAN LUIS, 5700; Argentina.

*Departamento de Química Física, Universidad de Valencia. Burjassot. Valencia, España.

E-mail: jcgarro@unsl.edu.ar

En el presente trabajo se informan los resultados obtenidos por un estudio *ab initio* a nivel de teoría HF/ 3-21G de las superficies de energía potencial (SEP) para una carbinolamina que es modelo intermediario en la reacción de hidrólisis de las enamionas



La rotación de los ángulos de la molécula genera una hipersuperficie de energía potencial $E(\text{Carbinolamina}) = E(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \phi)$. Para simplificar el cálculo se realizaron, en una primera instancia, 8 SEP dejando fijos los ángulos θ_2 , θ_4 y ϕ y rotando los dos ángulos restantes. Una vez obtenidas las 8 conformaciones estables, se realizó la optimización full (libre rotación de los ángulos). En ambos casos la conformación más extendida es la de menor energía.

C 13

ESTUDIO TEORICO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL PARA LA SERIE DE COMPUESTOS CF₃SX (X = H, F, Cl, Br, I)

A. E. LEDESMA¹ S. A. BRANDAN¹, A. BEN ALTABEF¹ y E. L. VARETTI²

¹Instituto de Química Física. Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456.
(4000) San Miguel de Tucumán. ²CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas.
Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 esq. 115. (1900) La Plata.
e-mail: altabef@unt.edu.ar.

Se realizó un análisis de la estructura molecular y de las constantes de fuerza para los compuestos de la serie CF₃SX (X= H, F, Cl, Br, I) con métodos *ab-initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Se utilizaron los siguientes niveles de teoría: a) Hartree Fock restringido (RHF) b) Teoría de las perturbaciones de Moller-Plesset de segundo orden (MP2). c) DFT: B3LYP y B3PW91, con bases: Lan12DZ, 3-21G, 3-21G*, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G, 6-31+G*, 6-31++G, 6-31++G*, 6-311G, 6-311G*, 6-311+G y 6-311+G*. Los cálculos fueron ejecutados con el programa GAUSSIAN 98. Desde el punto de vista experimental se dispone de datos de parámetros geométricos a partir de difracción de electrones para las moléculas CF₃SX (X= F, Cl, Br), como así también de datos de frecuencias vibracionales para todos los miembros de la serie. Los datos experimentales fueron mejor reproducidos con los siguientes métodos y bases: B3LYP/Lan12DZ, B3LYP/6-311G*, B3W91/6-31+G*. Se calcularon las constantes de fuerzas de valencia para los cinco compuestos, las que permitieron establecer tendencias en la serie estudiada.

C 14

ESTUDIO AB INITIO DEL EFECTO SOLVENTE SOBRE LA CONFORMACIÓN DE 2'-HIDROXI-4'X-CHALCONAS

Angel C. Devia, Mario R. Estrada, Graciela N. Zamarbide y Ferdinando H. Ferretti
Área de Química-Física. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia.
Universidad Nacional de San Luis. (5700) San Luis.
E-mail: devia@unsl.edu.ar

Las 2'-hidroxichalconas (HC') son compuestos que presentan propiedades biológicas y fisicoquímicas de gran interés, por lo cual son objeto de permanentes investigaciones en diversos campos del conocimiento y de la industria. Es evidente que las propiedades de un compuesto cualquiera son dependientes de las características estereoquímicas del mismo. Por esto, son numerosos los estudios realizados sobre aspectos espectroscópicos, cristalográficos, reactividad, estructurales, etc. de chalconas sustituidas. No obstante, existen relativamente pocos trabajos sobre relaciones estructura-reactividad (ER) o bioactividad de HC'. Para precisar la influencia de 4'X-sustituyentes y aportar conocimientos útiles para la proposición de nuevas relaciones EA, en este trabajo se estudiaron teóricamente la chalcona no sustituida y 7 HC'-4'X sustituidas (OH, F, Cl, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ y NO₂). Por medio de métodos DFT y *ab initio*, se determinaron las respectivas superficies de energía potencial, se optimizaron las estructuras de los conformeros de mayor importancia y se obtuvieron las estructuras de los estados de transición involucrados. También se analizó la influencia de solventes próticos y apróticos sobre las conformaciones de las HC'. Los resultados obtenidos permitieron proponer nuevas relaciones ER entre parámetros geométricos moleculares y propiedades empíricas de las HC'-4'X sustituidas. Así, las estructuras no planares de estos compuestos, se explicaron satisfactoriamente usando relaciones que vinculan los ángulos torsionales moleculares con las constantes de Hammett

C 15

ESTUDIO CONFORMACIONAL DE CICLONONANO. IDENTIFICACION DE LOS DISTINTOS CAMINOS DE INTERCONVERSION CONFORMACIONAL EN LA HIPERSUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL *AB-INITIO* Y DFT.

L.N. Santagata^a, J.A. Bombasaro^b, F.D. Suvire^b y R.D. Enriz^b

^aDpto. de Fca., Fac. de Cs. Fco. Mat. y Nat., ^bDpto. de Qca., Fac. de Qca., Bqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco 917, 5700 San Luis; Argentina.

E-mail: denriz@unsl.edu.ar

En el presente estudio se reporta el análisis de la hipersuperficie de energía potencial de ciclononano calculada a nivel *ab-initio* y DFT. Primeramente se empleó el algoritmo GASCOS (desarrollado por nuestro grupo) para generar las estructuras iniciales. Estas estructuras fueron optimizadas inicialmente mediante cálculos RHF/3-21G y posteriormente calculadas a nivel RHF/6-31G(d) y B3LYP/6-31G(d).

De las nueve conformaciones reportadas previamente, utilizando cálculos MM2, solamente siete formas fueron confirmadas mediante cálculos RHF/6-31G(d) y DFT. De estas siete conformaciones, solamente cinco fueron consideradas para evaluar los distintos caminos de interconversión conformacional. No se consideraron en esta etapa dos formas altamente distorsionadas y de alta energía. Diez estructuras fueron obtenidas como estados de transición, necesarios para conectar las cinco conformaciones de menor energía de ciclononano; la mayoría de estas estructuras no habían sido reportadas previamente en la bibliografía.

Nuestros resultados presentan un total acuerdo con datos experimentales obtenidos utilizando RMN y difracción de rayos X.

C 16

DETERMINACIÓN DE LA UNIÓN ADSORBATO- ADSORBENTE POR PROTONACIÓN EN FUNGICIDAS-MONTMORILLONITA

B. Lombardi, P. Eloy*, M. Genet* y R.M. Torres Sánchez

CETMIC. Centenario y 506 CC 49 (1896) Gonnet .e-mail: rosats@netverk.com.ar

*Unité catalyse et chimie des matériaux divisés, UCL.O B-1348 L-I-N, Bélgica.

La utilización de fungicidas poscosecha en la preparación de frutas de semilla (manzana, peras, etc.) para su embalaje y transporte, provoca la generación de efluentes con alto contenido de esos fungicidas y la consecuente contaminación del medio ambiente. En trabajos anteriores se optimizaron las condiciones de adsorción de estos contaminantes en montmorillonitas, las cuales pueden ser utilizadas como filtro óptimo para eliminar dicha contaminación. En este trabajo se caracterizó el tipo de unión adsorbato-adsorbente de los fungicidas tiabendazol y benzimidazol en montmorillonita por IR y XPS. Los valores de pK_{a1} = 4.7 - 4.8 de dichos compuestos orgánicos y el tipo de estructura química resonante indica que al menos un nitrógeno puede protonarse con la acidificación del medio. La existencia de agua en la intercapa de la montmorillonita, apantalla la banda característica del grupo funcional -NH-(1624 cm^{-1}), para lo cual se realizaron los espectros de IR sobre muestras deuteradas. La determinación de la banda de adsorción a 1624 cm^{-1} (IR) en los adsorbatos, los adsorbatos protonados y adsorbidos, confirmó la adsorción de los fungicidas en forma protonada en la montmorillonita. La espectroscopia XPS identificó y cuantificó los nitrógenos protonados, en cada fungicida, señalándolos como responsables de la unión adsorbato-adsorbente. La determinación cuantitativa del Na^+ proveniente de la intercapa del mineral (determinado por absorción atómica) desplazado por la adsorción de los fungicidas y la caracterización previa (IR y XPS) de los fungicidas adsorbidos permitió identificar el mecanismo de unión de estos en montmorillonita, como una atracción electrostática entre el adsorbato catiónico y la superficie cargada negativamente del mineral.

C 17

ESTUDIO TEÓRICO SOBRE PROTONACION Y DIPROTONACION DE DIAZANAFTALENOS QUE SIRVEN DE BASE PRODRUGA

César A. Spedaletti, Mario R. Estrada, y Francisco Tomás Vert*

Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis.

***Dpto. de Química Física, Univ. de Valencia, BURJASSOT, Valencia, España.**

E-mail: cspedale@unsl.edu.ar

Los diazanaftalenos constituyen un importante grupo de compuestos que participan directa o indirectamente en reacciones químicas de incidencia en los procesos biológicos.

Reacciones de protonación, diprotonación, oxidación e hidrólisis son frecuentes tanto en la formación "in-vivo" de un compuesto químico que actúa como mediador biológico como en la síntesis "in-vitro" de compuestos químicos que podrán ser utilizados en restaurar alteraciones metabólicas o bien en la destrucción de agentes patógenos.

En este trabajo se ha realizado un estudio teórico sobre la protonación y diprotonación de diazanaftalenos. Se informa la relación entre las distancias N-N y las energías moleculares, y las propiedades termodinámicas calculadas.

En la realización de estos estudios se utilizaron métodos DFT y ab initio.

C 18

DINÁMICA DE SOLVATACIÓN EN AGREGADOS POLARES INDUCIDAS POR EXCITACIONES ELECTRÓNICAS

M. Dolores ELOLA¹, Daniel LARIA^{1,2}

¹ Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN-UBA. Pabellón 2, Ciudad Universitaria. Av. Cantilo s/n (1428) Capital Federal.

² Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Libertador 8250 (1429) Capital Federal. e-mail: dolores@q1.fcen.uba.ar

En este trabajo estudiamos aspectos dinámicos del proceso de solvatación inducido por el desprendimiento electrónico en Ioduro, como consecuencia de una excitación electrónica. Con tal objetivo realizamos simulaciones de Dinámica Molecular de los sistemas $I(H_2O)_n$ y $I(NH_3)_n$.

La metodología empleada consiste en un esquema mixto cuántico-clásico que involucra un cálculo de estructura electrónica sobre una porción del sistema (el soluto, en este caso el Ioduro), en conjunto con potenciales empíricos de campo medio para modelar el solvente. La interacción entre el electrón en exceso y el Iodo fue modelada a través de un esquema simplificado de un pseudopotencial efectivo de un electrón. Al producirse una excitación vertical electrónica hacia un estado excitado del soluto, se generan estados altamente difusos. La deslocalización de la carga lleva a un debilitamiento del acoplamiento con el solvente, y promueve una reorganización en la cual el solvente se estabiliza formando mayor cantidad de uniones puente de hidrógeno, en detrimento de las interacciones soluto-solvente.

En todos los casos estudiados encontramos que el proceso de relajación del solvente involucra una reorganización global de la estructura de solvatación original. El fenómeno de reacomodamiento muestra distintos tiempos característicos, dependiendo del tipo de solvente y del tamaño. En el caso de los agregados, se encuentran tiempos característicos mayores para los agregados de mayor tamaño, y varían entre 0.05 y 0.6 ps.

C19

DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS SIMPLES EN MEDIOS ACUOSOS SUPERCRTICOS

Esteban Clavero¹ y Daniel Laria¹

¹Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires.

e-mail: esteban@speedy.cnea.gov.ar

En este trabajo presentamos resultados de experimentos de dinámica molecular que apuntan a describir el proceso de disociación de ácido clorhídrico y sulfúrico en medios acuosos supercríticos en un amplio intervalo de densidad. Nuestro acercamiento al problema se basa en un modelo de enlace de valencia extendida, en el cual el protón que se transfiere al solvente puede encontrarse en diferentes estados diabáticos localizados ya sea en el ácido o en posibles moléculas aceptoras en la vecindad del mismo. Los diferentes elementos de matriz del Hamiltoniano fueron calculados a partir de potenciales intra e inter moleculares obtenidos a partir de cálculos cuánticos precisos. El modelo de agua se basa en la parametrización TIP3-flexible. Mediante estas metodologías, hemos estudiado las estructuras de solvatación en la vecindad de ambos ácidos y estimado los perfiles de energía libre que caracterizan a la disociación.

C 20

ESPECTROS VIBRACIONALES Y ESTUDIO TEORICO DEL TRICLOROMETANSULFONATO DE 2,2,2 TRIFLUOROETILO

M. E. TUTTOLOMONDO¹, A. NAVARRO², E. L. VARETTI³ y A.BEN ALTABEF¹.

¹ Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, San Lorenzo 456, 4000 Tucumán. E-mail: altabef@unt.edu.ar ² Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén (España), 23071 Jaén, España.

³ CEQUINOR y LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C. Correo 962, La Plata.

Como parte de los estudios que se realizan sobre las propiedades vibracionales de los compuestos conteniendo el grupo CF_3SO_2 , se han obtenido e interpretado los espectros de infrarrojo y Raman de la molécula $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$. Su estructura molecular, aún no estudiada experimentalmente, se ha modelado mediante las técnicas de la química cuántica. Se calcularon asimismo sus frecuencias vibracionales. Los cálculos se realizaron mediante el programa GAUSSIAN 98 con el método B3LYP y las bases 6-31G*, 6-311G**, 6-311++G**.

Los resultados de estos cálculos y la comparación con las moléculas relacionadas sirvieron como base para la asignación de las bandas observadas a los modos normales de vibración de esta molécula. El campo de fuerzas armónico en coordenadas cartesianas que resulta de los cálculos teóricos fue transformado a coordenadas de simetría local, sirviendo posteriormente para el cálculo de la distribución de energía potencial de la molécula. El campo de fuerzas fue ajustado mediante factores de escala a fin de reproducir de la mejor manera posible las frecuencias experimentales.

C 21

**ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS Y TEORICOS DE
INDOMETACINA, ACIDO NIFLUMICO Y ACIDO
DICLOFENICO.**

Maria E. Russo¹, Maria G. Echeverria¹, Néstor E. Massa², Alicia Jubert³

¹-Cátedra de Fisicoquímica II, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calles 47 y 115, 1900 La Plata, Argentina. E-mail: mariaeugeniarusso730@hotmail.com

²-Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Espectroscopia Óptica, Centro CEQUINOR-Departamento de Química y Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC 962, 1900 La Plata, Argentina.

³-CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC 962, 1900 La Plata, Argentina.

Como parte de un estudio de compuestos de interés de actividad farmacológica como antiinflamatorio, presentamos nuestros resultados sobre la actividad infrarroja de Indometacina {1-(4-Clorobenzoil)-5-metoxi-2-metil-1H-indol-3-Ácido Acético}, Ácido Niflumico {2-[3-(trifluorometil)fenil]Ácido aminonicotínico } y Ácido Diclofenico {o-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil ácido}. Con este fin, usando técnicas de espectroscopia FTIR, se obtuvieron espectros de estos ácidos y de sus sales, con Na como sustituyente, entre 5000 cm⁻¹ y 30 cm⁻¹ y en función de la temperatura en el rango de 300 K y 17 K.

El análisis de los datos experimentales se complementa con cálculos teóricos ab-initio, en el marco del Funcional de la Densidad, que permiten profundizar en las propiedades geométricas, electrónicas y vibracionales de los compuestos y cuyos resultados preliminares discutiremos en la presente comunicación.

C 22

**ESTUDIO OM (DFT) DE LA ESTRUCTURA DE
NITRITO DE 1-FLUORETANO**

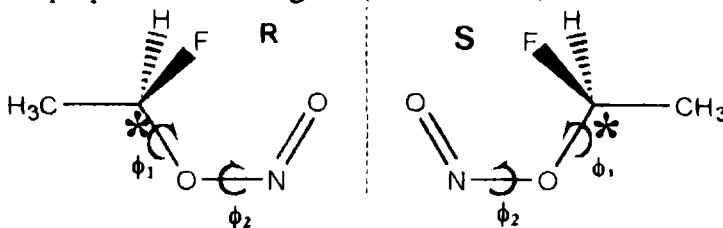
**J.A. Bombasaro, M.R. Estrada, G.N. Zamarbide, J.Sánchez Marín* y
C.A. Ponce.**

Departamento de Química, UNSL, SAN LUIS, 5700; Argentina.

***Departamento de Química Física, U. de Valencia, BURJASSOT, Valencia, España.**

E-mail: jbombasa@unsl.edu.ar

La molécula de nitrito de 1-fluoretano (CH₃-C(F)(H)-O-N=O) presenta un centro quiral (C₂) y por lo tanto dos formas enantioméricas: R y S. El análisis conformacional de ambas estructuras al nivel de teoría HF/6-311++G** (Tight) mostraron, para ambos enantiómeros, como más estables a los conformeros *gauche-trans* y la existencia de las formas *anti-cis* que, aparentemente, se estabilizarían por una interacción tipo puente de hidrógeno (C-H...O=N).



En el presente trabajo se informan los resultados obtenidos con cálculos al nivel de teoría DFT por el procedimiento B3LYP usando el conjunto base 6-311++G**, además de los resultados que incluyen el efecto del solvente según el modelo de isodensidad (IPCM).

Es evidente que la corrección por energía de correlación resulta muy importante, ya que desaparece la forma *anti-cis* y confirman como estructura de mínima energía a la forma más extendida de la molécula: (R) *g*⁻-*trans* y (S) *g*⁺-*trans* con $\phi_1 = 180^\circ$.

C 23

PROPIEDADES VIBRACIONALES DEL BiH_3

Enrique J. Baran

**Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET, UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.Correo 962, 1900-La Plata
E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar**

Recientemente se pudieron obtener, por vez primera, muestras muy puras del BiH_3 [1] el último hidruro del Grupo 13 del Sistema Periódico que quedaba sin caracterizar fehacientemente. En base a los resultados del estudio de sus espectros de microondas y de IR de alta resolución [1], se calcularon sus constantes de fuerza, así como sus amplitudes medias vibración y funciones termodinámicas en un amplio intervalo de temperaturas.

Los resultados obtenidos se comparan inicialmente con los del SbH_3 como así también con los de los restantes hidruros del grupo, lo que permite discutir algunas tendencias generales en el comportamiento de todos estos compuestos.

[1] W. Jerzembeck, H. Bürger, L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison, J. Breidung & W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2550 (2002).

C 24

SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR DE LOS MOVIMIENTOS CONCERTADOS EN LA PROTEINA PYP

M.B. López

**Centro de Investigaciones Fisico-Químicas, Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Facultad de
Cs. Exactas y Naturales, UNCa, Av. Belgrano 300, (4700), Catamarca.
E-mail: mblopez@fcasuser.unca.edu.ar**

Las proteínas se pueden describir como “materiales inteligentes” ya que a escala molecular muestran un comportamiento dinámico todavía no conseguido por la tecnología actual. En particular, las proteínas fotorreceptoras son capaces de convertir directamente la luz en señal. Este proceso implica la formación de un dipolo eléctrico y va acompañado de un cambio de color en la proteína.

El presente trabajo tiene por objetivo identificar los movimientos concertados de la proteína amarilla fotoactiva (PYP) en el vacío y en solvente acuoso a los efectos analizar al solvente como medio óptico en el ciclo fotorreceptivo de esta proteína.

El estudio del seguimiento individual del conjunto de átomos y moléculas de la proteína PYP se realizó mediante la simulación por Dinámica Molecular, esta técnica ha demostrado ser de gran utilidad para predecir propiedades dinámicas de carbohidratos y proteínas en solución.

Los cálculos fueron iniciados a partir de la estructura de PYP obtenida del PDB (Brookhaven Data Bank) usando el programa GROMOS. Las simulaciones permiten analizar la estructura y función de la proteína en el vacío y en medio acuoso y a partir de estos resultados es posible prever una serie de mutaciones que permiten analizar el patrón de traducción de la señal.

C 25 RETIRADO

C 26

**SINTESIS Y ESTRUCTURA DE UN PEPTIDO SINTETICO
DE LA GLICOPROTEÍNA DE TRANSMEMBRANA DEL
VIRUS DE AIE: ESPECTROSCOPIA NMR Y MODELADO
MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR**

^{2,3}Garay, S.; ¹Tettamanzi, M. C.; ²Perin, J.C.; ³Rodrigues, D.; ²Tonarelli, G. y
¹Burton, G.

¹Dpto. de Qca. Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Ciudad Universitaria. ²Dpto. Qca. Orgánica, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, UNL, C.C. 242, 3000, Santa Fe, Argentina. ³Departamento de Física e INTEC. Facultad de Bioq. y Cs. Biológicas. Universidad Nacional del Litoral - CONICET. (CP: 3000) Casilla de Correo: 242. Santa Fe. Argentina.

Se sintetizó en fase sólida (química F-moc) un péptido de 14 residuos que imita la secuencia de un loop potencial de la proteína gp45 del virus de anemia infecciosa equina. El péptido obtenido se oxidó mediante tratamiento con DMSO y se lo purificó mediante HPLC en fase preparativa. La caracterización del péptido obtenido se realizó por espectrometría de masa con Bombardeo de Átomos Rápidos (FAB-EM). La asignación secuencial de las señales del espectro ¹H-RMN (500 MHz) del péptido se realizó con ayuda de los espectros COSYHG y TOCSY en D₂O. Los espectros COSY, TOCSY y ROESY en H₂O/10%D₂O a 400 MHz permitieron la identificación y asignación de los H intercambiables. La asignación de las señales de ¹³C del péptido se realizó mediante el espectro HMQC a 400 MHz. Las correlaciones del espectro ROESY sirvieron para obtener restricciones de distancias que luego se utilizaron en los cálculos conformacionales.

Los modelos teóricos del péptido se calcularon empleando dinámica molecular con restricciones de distancia. El análisis de los modelos mostraron un buen acuerdo con los datos experimentales y una estructura tipo turn estable durante la simulación.

C 27

EFFECTOS DEL SOLVENTE SOBRE LA HIPERSUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL DE Glu, Gln, Asp y Asn UTILIZANDO EL METODO IPCM

M. A. Zamora, A. M. Rodríguez, E. A. Jáuregui, R. D. Enriz

Dpto. de Química, Fac. de Qca., Bqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco 915 (5700) San Luis

E-mail: mzamora@unsl.edu.ar

El comportamiento conformacional de aminoácidos utilizando la aproximación diamida es de gran interés, fundamentalmente dentro del contexto de una secuencia polipeptídica. Esto se debe a que el plegamiento de las proteínas estaría determinado en gran parte por el comportamiento individual de cada aminoácido. Recientemente hemos reportado un exhaustivo estudio conformacional para Glu y Gln en fase gaseosa. Basándonos en trabajos previos, también hemos completado el estudio conformacional de Asp y Asn. Sin embargo no ha sido reportado, hasta el momento, el comportamiento conformacional de estos compuestos en solución, especialmente en solventes polares. En el presente trabajo presentamos un estudio comparativo del comportamiento conformacional de estos cuatro aminoácidos, usando como solvente agua. El efecto del solvente se evaluó utilizando el modelo IPCM (Isodensity Polarized Continuum Model) que define la cavidad de un soluto como la superficie de isodensidad electrónica. Tanto los cálculos en fase gaseosa como en solución se realizaron empleando geometrías DFT utilizando el funcional B3LYP y la base 6-31G(d).

Nuestros resultados muestran que la inclusión del efecto solvente introduce importantes modificaciones en el ordenamiento de las preferencias conformacionales. En general, las conformaciones γ_L que son las preferidas en fase gaseosa poseen mayor energía en solución acuosa.

C 28

ESTUDIO CONFORMACIONAL Y ELECTRONICO DE N-FENILALQUIL-3,4-DICLORO-MALEIMIDA. UN ESTUDIO *AB-INITIO* Y DFT.

M.A. Zamora, M.F. Masman, J.A. Bombasaro, S.E. Villagra y R.D. Enriz

Dpto. de Qca., Fac. de Qca., Bqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco 917, 5700 San Luis;

Argentina. E-mail: mzamora@unsl.edu.ar

Reportamos un estudio conformacional y electrónico de N-fenilalquil-3,4-dicloro-maleimidias, una nueva serie de antifúngicos con propiedades inhibitorias de la pared celular fúngica. Para este estudio se emplearon cálculos *ab-initio* (RHF/3-21G y RHF/6-31G(d)) y DFT (B3LYP/6-31G(d)). En los cálculos el efecto del solvente fue tenido en cuenta utilizando el método IPCM (Isodensity Polarized Continuum Model). El estudio electrónico de los compuestos se realizó mediante el cálculo de Potenciales Electroestáticos Moleculares. En este sistema molecular, la presencia de dos sistemas aromáticos simétricos reduce notablemente las posibilidades conformacionales de estas maleimidias, lo que permite realizar un estudio completo a altos niveles de teoría manteniendo los tiempos de cálculo razonables.

La presencia de un anillo 3,4-dicloroimido y un grupo benceno parece ser indispensable; además nuestros resultados indican que la distancia óptima entre estos dos anillos está entre 3.5 y 5.0 Å.

Los cálculos teóricos indican que estas moléculas poseen una flexibilidad molecular como para permitir la adopción del ligando. Así un proceso de reconocimiento molecular en pasos involucrando primero la unión del anillo 3,4-dicloroimido, seguido por el resto de la molécula parece el mecanismo molecular más posible para este sistema.

C 29

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE
NANOAGREGADOS $H^+(H_2O)_n$**

Mariano Galvagno¹ y Javier Rodriguez¹

¹Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires.
e-mail: mariano@speedy.cnea.gov.ar

Mediante modelos de enlace de valencia extendida, hemos estudiado estructuras de solvatación, propiedades dinámicas y espectroscópicas de nanoagregados del tipo $H^+(H_2O)_n$ con $n < 50$ a temperaturas cercanas a los $T=200$ K. La metodología empleada fue la Dinámica Molecular. El modelo adoptado tiene incorporado el mecanismo de transferencia del protón en exceso entre diferentes moléculas de solvente y permitió establecer la presencia de especies catiónicas, con estructuras tipo Zundel o Eigen. Por otro lado hemos determinado tiempos medios de residencia del protón en función de temperatura y tamaño de los agregados e investigado los cambios producidos en las bandas de absorción infrarroja debidos a la solvatación.

C 30

**MECANISMO DE UNIÓN PARA LAS
N-ALQUILBENCILTETRAHIDROISOQUINOLEINAS AL
RECEPTOR D₁ DE DOPAMINA. ESTUDIO TEÓRICO**

F.D. Suvire^a, M.A. Zamora^a, N. Cabedo^b, I. Andreu^b, D. Cortes^b y R.D. Enriz^a.

^a Dpto. de Qca., Fac. de Qca., Bqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco 917, 5700 San Luis; Argentina. ^b Departamento de Farmacología, Farmacognosia y Farmacodinamia. Facultad de Farmacia, Universidad de Valencia, 46100 Burjasot, Valencia, España.
e-mail: fsuvire@unsl.edu.ar

El mecanismo por el cual dopamina se acopla a su receptor involucraría residuos de ácido aspártico y de serina en el segmento de transmembrana III y V respectivamente. Así el reconocimiento molecular y la interacción de dopamina y sus ligandos al receptor D₁ puede subdividirse en etapas:

A- Interacción de largo alcance (preorientación electrónica)

B- Interacción de corto alcance (unión electrónica seguida por una especie de "ajuste fino" por medio de una orientación adecuada del anillo aromático de las BTHIQs).

Todos los cálculos se realizaron empleando el programa GAUSSIAN 98. En las simulaciones de las interacciones moleculares, los complejos en estudio se optimizaron con el modelo RHF/6-31G(d,p). Los efectos de correlación se incluyeron bajo la aplicación de cálculos DFT con el funcional B3LYP la base 6-31++G(d,p). La simulación del solvente fue considerada bajo el modelo IPCM (Isodensity Polarized Continuum Model). Nuestros resultados muestran que un grupo Ph-OH (preferentemente con un grupo adyacente "tomador de electrones") y un grupo amino (terciario) jugarían un rol clave en el proceso de reconocimiento molecular. De este modo, es posible interpretar los factores conformacionales y electrostáticos de estos ligandos aun sin conocer la estructura tridimensional del receptor D₁ de dopamina.

C 31

**DEPENDENCIA ESTRUCTURAL Y DEL MOMENTO
DIPOLAR CON EL TAMAÑO DE CLUSTERS
KI(H₂O)_N (N = 5, 10 Y 42): UN ENFOQUE TEÓRICO**

**G. Moriena, M. C. González Lebrero, E. Marceca y D. Estrin
INQUIMAE, DQIAQF-FCEN-UBA
Ciudad Universitaria 3^{er} Piso Pab. II (C1428EHA) Bs. As.
dario@qi.fcen.uba.ar**

Los haluros alcalinos en fase gaseosa son moléculas neutras que presentan una marcada separación de cargas aunque la misma no es total. Por otro lado, si estas sales están completamente solvatadas, como ocurre en fase acuosa, experimentan una separación de cargas total, por ejemplo: K⁺(sv) + I⁻(sv). Estos hechos nos llevan a preguntarnos, ¿cómo es la relación entre el número de moléculas de solvente y la distancia de equilibrio K-I? ¿Es esta relación monótona?

En este trabajo estudiamos la estructura y el momento dipolar de los agregados KI(H₂O)_N con N = 5, 10 Y 42. Simulaciones de dinámica molecular fueron realizadas con dos potenciales diferentes: uno basado en un método híbrido QM-MM y el otro basado únicamente en potenciales clásicos. Para poder explorar regiones del espacio de las fases que tiene una baja probabilidad de ser visitadas por el sistema, utilizamos un método de muestreo no boltzmanniano, del tipo "Umbrella Sampling".

C 32

**PREPARACIÓN Y ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS Y
TEÓRICOS DE NAFTOATOS DE 2-ACETILFENILO**

**Romina C.Taira,¹ Néstor E. Massa,² Alicia H. Jubert,² Gustavo P. Romanelli,^{3,4}
Jorge L. Jios,⁵ Juan C. Autino³**

**¹Cátedra de Fisicoquímica II, ²CEQUINOR, ³LADECOR, ⁴CINDECA,
⁵LASEISIC, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calles
47 y 115, 1900 La Plata**

E-mail: rct@web-mail.com.ar

Los naftoatos de 2-acetilfenilo son compuestos de interés en la preparación de naftilcromonas. En algunos de estos compuestos se han reportado diferentes tipos de bioactividad: antitumorales, antibacteriales, antifungicidas, así como también actividad pesticida.

Como parte de un estudio sistemático de compuestos de interés como intermediarios potencialmente activos, presentamos la actividad infrarroja de cuatro: 1-naftoatos de 2-acetilfenilo sustituidos en posición 5 en el anillo bencénico por halógenos (R= H, F, Cl y Br). Se estudia los diferentes corrimientos en las señales en el infrarrojo observados al modificar el tipo de sustitución y la temperatura, en la región comprendida entre 4000 y 250 cm⁻¹. Cálculos teóricos realizados a nivel de dinámica molecular y ab initio permitieron estudiar el espacio conformacional de las distintas especies y determinar sus parámetros geométricos optimizados y asignar los espectros vibracionales correspondientes.

C 33

SOLVATACIÓN DE CUMARINA-314 EN LA INTERFAZ AIRE-AGUA

Diego A. PANTANO^a y Daniel LARÍA^b

a) DQIAQF, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab. II, 1428, Buenos Aires

b) UAQ, CNEA, Avenida del Libertador 8250, 1429, Buenos Aires

e-mail: dap@qi.fcen.uba.ar

Se llevaron a cabo experimentos de Dinámica Molecular con el objeto de estudiar aspectos dinámicos y de equilibrio de las correlaciones orientacionales y de la solvatación de Cumarina 314 adsorbida en una interfaz aire-agua.

El estado de solvatación estable de la sonda está caracterizado por una orientación paralela de los planos molecular e interfacial. A temperatura ambiente se observan transiciones espontáneas -- con un tiempo característico de 0,5 - 1 ns -- en las cuales la sonda se yergue sobre el eje de su momento dipolar, para luego tomar contacto nuevamente con el agua, "mojando" su otra cara.

Mediante la realización de simulaciones de no equilibrio se estudió la respuesta de solvatación de la interfaz acuosa que sigue a una excitación vertical de la sonda. La relajación dieléctrica total es levemente más lenta que hallada en fases macroscópicas, debido a una menor contribución rotacional. Asimismo se analizaron las características espaciales de la solvatación superficial en términos de las respuestas de los diferentes sitios. Los resultados dinámicos fueron comparados con predicciones de la teoría de la respuesta lineal.

C 34

ELECTRONES SOLVATADOS EN AMONÍACO SUPERCRÍTICO: EFECTO DE LA DENSIDAD DEL MEDIO

G. Sciaini^a, E. Marceca^a, Roberto Fernández-Prini^{a,b}

UAQ-CNEA y DQIAQF-INQUIMAE, FCEN (UBA)

^aCdad. Universitaria 3^{er} Piso Pab. II (1428) y ^bAv. Libertador 8250 (1429), Bs.As.

rfprini@cnea.gov.ar

El electrón solvatado en un fluido resulta particularmente útil para examinar la estructura *local* del medio en función de su densidad, ello es debido a que la localización del electrón depende de las interacciones y de la densidad numérica del medio.

En nuestro trabajo se generan electrones en amoníaco supercrítico por fotoexcitación de iones yoduro disueltos. El electrón se transfiere al solvente desde un estado de transferencia de carga (CTTS), cuyo máximo de absorción se encuentra alrededor de 260 nm. Una ventaja de usar CTTS para obtener electrones solvatados, es que la energía empleada es notablemente menor que la necesaria para ionizar I⁻ o NH₃. Además, el hecho de emplear un solvente supercrítico nos da la posibilidad de variar la densidad del fluido en forma continua.

El objetivo final de nuestro trabajo es establecer las características estáticas y dinámicas del electrón solvatado a través del estudio de su espectro visible (~500-600 nm) en condiciones estacionarias y en la escala temporal de los nanosegundos.

En una primera etapa, hemos determinado la posición e intensidad de los espectros CTTS de KI, y su solubilidad en amoníaco supercrítico a distintas densidades. Estos resultados nos brindan la información necesaria para establecer la cantidad de aniones disponibles para la obtención de electrones y, en conjunto con las medidas dinámicas nos permitirán obtener detalles sobre la *estructura local* del medio solvente en función de su densidad.

C 35

COMBINACION DE DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS CON DFT PARA DEFINIR LAS CONSTANTES DE FUERZA EN LA SERIE CF₃OX (X= H, F, Cl, Br)

L. E. Fernández ^a y E. L. Varetti ^b

^a Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, U.N.T., San Lorenzo 456, 4000, Tucumán.

^b CEQUINOR y LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., C.Correo 962, 1900 La Plata. E-mail: varetti@quimica.unlp.edu.ar

Se investigaron las estructuras de equilibrio, espectros vibracionales y campos de fuerza moleculares para esta serie usando la técnica de DFT (B3LYP / 6-311G*).

Se compararon los datos experimentales y asignaciones disponibles en la literatura con los valores calculados a fin de dilucidar la asignación de los modos de estiramiento C-O y O-X, balanceo CF₃ y deformación COX para CF₃OF y CF₃OCl, motivo de discrepancia entre diferentes autores en el pasado. En el caso del trifluorometanol (CF₃OH) se disponía de datos espectroscópicos incompletos reportados por Seppelt.

Se aplicó el método del campo de fuerza escalado desarrollado por Pulay y col. para definir las constantes de fuerza para cada molécula en estudio. En este procedimiento las constantes de fuerza teóricas se multiplican por un número limitado de factores para reproducir lo mejor posible las frecuencias experimentales. Para CF₃OH se ensayó la transferencia de los factores de escala promedios correspondientes a las coordenadas comunes a los otros tres miembros de la serie. Los resultados teóricos así obtenidos concuerdan con las frecuencias observadas para esta molécula y seguramente facilitarán una completa asignación de su espectro vibracional en el futuro.

C 36

ESTUDIO TEORICO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE LA SERIE CF₃SeX (X= H, D, Cl, Br)

L. E. Fernández ^a y E. L. Varetti ^b

^a Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, U.N.T., San Lorenzo 456, 4000, Tucumán.

^b CEQUINOR y LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., C.Correo 962, 1900 La Plata. E-mail: varetti@quimica.unlp.edu.ar

Estos trifluorometil derivados de selenio fueron sintetizados y caracterizados espectroscópicamente hace ya algunas décadas. En el presente trabajo se ha combinado la información experimental disponible con los resultados de la Química Cuántica, aplicando el método del campo de fuerza escalado (SQM).

Se calcularon los parámetros estructurales y las propiedades vibracionales (frecuencias correspondiente a los modos normales de vibración e intensidades en IR y Raman) usando la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT) empleando la funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-311G*. Las constantes de fuerza anarmónicas en coordenadas cartesianas resultante del cálculo fueron transformadas a coordenadas internas naturales y escaladas siguiendo el procedimiento de Pulay y col., ajustando los factores de escala a fin de reproducir lo mejor posible las frecuencias observadas. Los espectros calculados de este modo presentan una muy buena concordancia con los experimentales.

El campo de fuerzas escalado permitió calcular la distribución de energía potencial y las constantes de fuerza internas para cada una de las moléculas estudiadas. Se analizaron, además, las tendencias observadas en parámetros geométricos, frecuencias y constantes de fuerza a lo largo de la serie.

C 37

COMPORTAMIENTO VIBRACIONAL DE LOS ACIDOS FORMICO Y ACETICO COMO MONOMEROS, DIMEROS CICLICOS Y DIMEROS ABIERTOS.

L. E. Fernández ^a, A. C. Gómez Marigliano ^b y E. L. Varetti ^c

^a Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, U.N.T., San Lorenzo 456, 4000, Tucumán.

^b Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, U.N.T., Av. Independencia 1800, 4000, Tucumán.

^c CEQUINOR y LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., C.Correo 962, 1900 La Plata. E-mail: varetti@quimica.unlp.edu.ar

Se realizaron cálculos usando DFT con la funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31G* para predecir las estructuras de equilibrio, parámetros geométricos y frecuencias vibracionales de los ácidos fórmico y acético como monómeros, dimeros cíclicos y dimeros abiertos. Asimismo, se obtuvieron las constantes de fuerza anarmónicas en coordenadas cartesianas las cuales fueron transformadas a coordenadas internas naturales para cada sistema molecular en estudio.

Se aplicó la técnica del campo de fuerza escalado (SQM) desarrollada por Pulay y col. para ambos ácidos como monómeros y dimeros cíclicos. Dado que para los dimeros abiertos se disponía de escasa información espectroscópica se aplicó la propiedad de transferibilidad de los factores de escala a fin de obtener las constantes de fuerza correspondientes. La distribución de energía potencial fue calculada a partir de los resultados de los campos de fuerza escalados. Se analizan los cambios observados en el comportamiento vibracional de ambos ácidos con la dimerización.

C 38

APLICACIONES DEL MÉTODO DEL CAMPO DE FUERZA ESCALADO (SQM) AL ESTUDIO DE LOS HALUROS DE SULFURIO SO_2X_2 ($X = F, Cl, Br$) Y SO_2XF ($X = Cl, Br$)

L. E. Fernández ^a, M.G. Verón ^a y E. L. Varetti ^b

^a Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, U.N.T., San Lorenzo 456, 4000, Tucumán.

^b CEQUINOR y LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., C.Correo 962, 1900 La Plata. E-mail: varetti@quimica.unlp.edu.ar

Se calcularon las geometrías moleculares optimizadas, frecuencias vibracionales, intensidades en IR y Raman y constantes de fuerza anarmónicas en coordenadas cartesianas para cada una de las moléculas estudiadas usando DFT (B3PW91/ 6-31G*). Los campos de fuerza obtenidos del cálculo teórico fueron transformados a coordenadas internas naturales, a través de la correspondiente matriz B. Las constantes de fuerza resultantes fueron escaladas a fin de reproducir las frecuencias observadas lo mejor posible, corrigiendo las deficiencias de los métodos computacionales.

Se realizó una minuciosa comparación entre los datos vibracionales disponibles en la literatura y los resultados de la Química Cuántica para SO_2F_2 y SO_2Cl_2 a fin de dilucidar la asignación de algunos modos del grupo SO_2 , motivo de controversia en el pasado. Asimismo, se obtuvo el espectro de IR del SO_2Cl_2 sólido con el propósito de comparar las intensidades experimentales y teóricas de algunas bandas. La distribución de energía potencial obtenida con el campo de fuerza escalado confirma las asignaciones previamente aceptadas. Dado que para el SO_2Br_2 no se conocen aún datos experimentales se usó la propiedad de transferibilidad de los factores de escala a fin de proponer una asignación tentativa para esta molécula y facilitar su caracterización espectroscópica en el futuro.

C 39

ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS VIBRACIONALES DE FSO₂NH₂ Y FSO₂NS(O)F₂

**M.I. Mora Valdez¹, E. H. Cutin¹, R.M.S. Álvarez¹, C. O. Della Védova²,
H. Oberhammer³**

¹Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia.
Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456 T4000CAN. Tucumán.

²CEQUINOR y LaSeISic, Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La
Plata. 47 y 115. Casilla de Correo 962. 1900. La Plata

³Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, 72076
Tübingen, Germany.

E-mail: marti@unt.edu.ar

Se obtuvieron para FSO₂NH₂ y FSO₂NS(O)F₂ los espectros FTIR (líquido y gas) y Raman (líquido). Los números de onda experimentales comparan muy bien con los resultados de cálculos ab-initio y DFT (HF/3-21G*, B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G*).

Los espectros vibracionales indican para FSO₂NH₂ la presencia de un solo conformero en las fases fluidas, el cual se interpretó, en base a los estudios teóricos, con una simetría C_s (el enlace F-S se encuentra en posición anti respecto al par electrónico libre del nitrógeno).

Para la molécula FSO₂NS(O)F₂, los resultados de nuestros estudios coinciden con la geometría encontrada en un estudio previo de difracción de electrones en fase gaseosa, que indica que la molécula presenta un grupo puntual de simetría C₁.

Para las dos moléculas se realizó una asignación completa de las señales observadas en los espectros vibracionales.

C 40

ESTUDIO VIBROCONFORMACIONAL DE MOLÉCULAS DEL TIPO XN=SF₂

N.L. Robles^a, A.G. Iriarte^a, R.M.S. Álvarez^a, C.O. Della Védova^b y E.H. Cutin^a

^aInst. de Qca.Fca., Fac. Bioqca., Qca. y Fcia., UNT. San Lorenzo 456, Tucumán, 4000

^bCEQUINOR y LaSeISic, Fac. Cs. Ex., UNLP. 47 y 115, La Plata, 1900.

lisrobles@yahoo.com.ar

En este trabajo se presentan estudios teóricos vibracionales y estructurales de moléculas de fórmula XN=SF₂ (X= Cl, F, CF₃). Se calcularon las estructuras estables para cada molécula utilizando las aproximaciones HF/6-31G* y B3LYP/6-31G*.

Para CF₃NSF₂ se reportan también los espectros IR (gas) y Raman (líquido). El número de señales que aparecen en los espectros indica la presencia de una única forma en las fases fluidas, que de acuerdo con los cálculos de estructura, pertenecería al grupo puntual de simetría C_s, con un esqueleto plano que contiene los átomos CN=S y una orientación *syn* del grupo CF₃ respecto a la entidad SF₂. Los resultados teóricos fueron confirmados mediante un reciente análisis de difracción de electrones en fase gaseosa (DEG).

Para CINSF₂ se contó con datos experimentales ya reportados de frecuencias vibracionales y parámetros geométricos determinados por DEG. Nuestros resultados teóricos coinciden con la geometría derivada experimentalmente (DEG), que indica que la molécula presenta una configuración *syn* del enlace CIN con respecto a la bisectriz del ángulo SF₂.

Sobre la base de la reproducibilidad teórica encontrada para CINSF₂ y CF₃NSF₂, se realizaron estudios teóricos para la molécula FNSF₂ cuya estructura no fue determinada experimentalmente hasta el momento para lo cual se mantuvieron los mismos niveles de cálculos. Los resultados indican que la molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_s, manteniéndose la forma *syn* característica de esta serie de moléculas.

C 41

**ESTUDIO TOPOLÓGICO DE LIGANDOS
CON ACTIVIDAD FARMACOLÓGICA**

**López Tévez, L.; Okulik, N.; Jubert, A. H.
Facultad de Agroindustrias. UNNE. Cte. Fernández 755
(3700) P. R. Sáenz Peña, Chaco e-mail: nora@fai.unne.edu.ar
CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.**

La mayoría de los anti-inflamatorios son ácidos carboxílicos en los cuales el grupo carboxilato está disponible para una interacción del tipo metal-ligando. Indometacina (ácido 1-(4-clorobenzoil)-5-metoxi-2-metil-1-H-indol-3-acético), ácido diclofénico (ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]bencenacético) y ácido niflumico (ácido 2-[(3-(trifluorometil)fenil-amino]-3-piridincarboxílico), son anti-inflamatorios no esteroides (AINE) que exhiben propiedades analgésicas, antipiréticas y anti-inflamatorias, siendo estas últimas la mayor aplicación clínica de los AINE.

Como parte de un estudio sistemático de ligandos y nuevos complejos de metales de transición con anti-inflamatorios no esteroides se presenta un análisis de la densidad de carga electrónica de estos tres anti-inflamatorios, realizado en el marco de la teoría de átomos en moléculas. Las geometrías fueron optimizadas a nivel B3LYP/6-31G** utilizando Gaussian 98. El análisis topológico se realizó con el programa PROAIM utilizando las funciones de onda obtenidas a nivel B3LYP/6-311++G**.

Las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los puntos críticos de enlace de las tres estructuras estudiadas y los mapas de contorno de las distribuciones del Laplaciano de la densidad de carga permiten profundizar el conocimiento acerca de sus propiedades electrónicas y estructurales.

C 42

**ESTUDIO DE CORRELACION
ENTRE EL ESTADO E Y LA ACTIVIDAD
INHIBITORIA MAO DE XANTONAS**

**Núñez, M. B.; Maguna, F. P.; Okulik, N. B.; Castro, E. A.*
Facultad de Agroindustrias. UNNE. Cdte. Fernández 755
(3700) Pdcia. Roque Sáenz Peña, Chaco
*CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
e-mail: nora@fai.unne.edu.ar**

El presente estudio se realiza con un conjunto de xantonas (9-H-xanton-9-onas) de origen natural y sintético. Estas moléculas tienen valor farmacológico debido a que presentan actividad inhibitoria MAO A y MAO B, por lo que pueden ser de interés para el diseño de nuevas drogas.

Para una serie de xantonas con actividad inhibitoria MAO se determina la correlación entre el estado electrotopológico (estado E) y la actividad IC_{50} , siendo éste último dato la potencia que se expresa como la concentración necesaria para causar el 50% de inhibición sobre la monoaminoxidasa (MAO).

En el trabajo se estudia una serie de moléculas con 8 posibles posiciones para la sustitución, de las cuales se dispone de su actividad IC_{50} reportada en la bibliografía. Se calcula el estado E con el programa *E-cal* para cada átomo de las moléculas encontrándose 14 átomos esqueletales comunes que se analizan estadísticamente por regresión de diferentes ordenes con la actividad. Con las ecuaciones obtenidas se seleccionan los mejores modelos con uno, dos y tres variables para definir la influencia del entorno atómico-funcional de la familia de compuestos y su relevancia con la actividad farmacológica considerada.

C 43

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL
MECANISMO DE TRANSNITROSACIÓN ENTRE TIOLES Y
NITROSOTIOLES**

L. Perissinotti, F. Doctorovich, D. Estrin y A. Turjanski
INQUIMAE, DQIAQF-FCEN-UBA, Ciudad Universitaria 3^{er} Piso Pab. II
(C1428EHA) Bs. As. dario@qi.fcen.uba.ar

El óxido nítrico(NO) es un mensajero intra e inter celular que está asociado a la regulación de un amplio espectro de funciones fisiológicas. Se ha sugerido que los S-nitrosotioles (RSNOs) están involucrados en muchas de las funciones biológicas del NO. Su rol se asocia al almacenamiento, transporte y liberación del NO. La transferencia de NO por un donador, especialmente S-nitrosotioles a tioles, mediante una reacción de transnitrosación, guarda un gran interés debido a la función que desempeña esta reacción en la transferencia in-vivo del NO. Sin embargo los mecanismos de transnitrosación no han sido totalmente elucidados.

El objetivo de nuestro trabajo fue estudiar mediante técnicas computacionales ab-initio(MP2, CCSD) y DFT la factibilidad de los posibles mecanismos de transnitrosación. Para tal fin, estudiamos como sistema modelo, la reacción entre metiltiol y metilnitrosotiol.

Para dicha reacción fueron caracterizados reactivos, prerreactivos, intermediarios y estados de transición tanto en vacío como en solución acuosa, obteniéndose de esta forma el perfil de reacción y un valor de energía de activación en el rango de 13 Kcal/mol. Se encontró un intermediario simétrico altamente estable de la forma $[H_3CSNONSCH_3]^{\ddagger}$. Se midió experimentalmente la energía de activación, obteniéndose resultados acordes a lo hallado teóricamente que permiten una comprensión detallada del mecanismo de reacción.

C 44

**PARAMETRIZACION DE POTENCIALES POR
TEMPLADO SIMULADO: APLICACION AL
POTENCIAL INTERMOLECULAR H2O-H2O**

Raúl A. Bustos Marún; Eduardo A. Coronado; Juan Carlos Ferrero.
INFICQ
Facultad de Ciencias Químicas, Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria, UNC.
rbustos@fisquim.fcq.unc.edu.ar

Los métodos de templado simulado han demostrado ser una herramienta útil para los problemas que requieren la minimización o maximización de funciones multiparamétricas. Sin embargo su aplicación al ajuste de superficies de energía potencial (SEP) no ha sido explotada.

En este trabajo proponemos la implementación de estos métodos para la construcción de SEP globales de sistemas complejos. Como aplicación reparametrizamos una SEP intermolecular simple (Clementi *et al.*, J. Chem. Phys., 64, 1351, 1976) para el dímero del agua. En el ajuste se utilizaron puntos generados a partir de un potencial de alta calidad recientemente desarrollado (Saykally *et al.* Science, 284, 945, 1999; *ibid.*, J. Chem. Phys., 116, 10148, 2002). El nuevo potencial desarrollado reproduce los valores del segundo coeficiente del virial y las frecuencias fundamentales en la configuración del mínimo de energía potencial, presentando además las siguientes ventajas:

- Se trata de un potencial analítico de forma funcional sencilla lo que permite su aplicación a simulaciones dinámicas a gran escala i. e., que involucren un gran número de moléculas o requieran un gran número de trayectorias.
- No presenta las inconsistencias dinámicas a distancias cortas presentes en la mayoría de los potenciales de alta calidad, y que hacen imposible su utilización en simulaciones dinámicas.

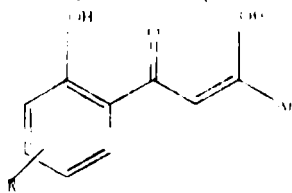
C 45

**EFECTO ISOTÓPICO DE DEUTERIO Y RMN APLICADO
AL ESTUDIO DE TAUTOMERIA
Y ENLACE DE HIDRÓGENO**

N. Buceta^a, J. Jios^a, M. Schettino^a, C.O. Della Védova^{a,b}, G.P. Romanelli^c, J.C. Autino^d
^a La.Sc.I.Si.C., ^bCEQUINOR, ^cLADECOR, Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 esq. 115, (1900) La Plata. e-mail: normabuceta@yahoo.com.ar

El análisis del efecto isotópico de deuterio sobre los desplazamientos químicos, empleando la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) como técnica analítica, fue el camino elegido para el monitoreo del equilibrio tautomérico y estudios de enlaces de hidrógeno intramolecular en compuestos orgánicos en solución.

Los compuestos seleccionados para este estudio pertenecen a la familia de las 1-(2-hidroxifenil)-3-arylpropano-1,3-dionas (I).



R: F, Cl, Br, Me, MeO, di-MeO

Ar: C₆H₅, α-C₆H₄, β-C₆H₄

promoviéndose el intercambio isotópico de deuterio sobre todos los hidrógenos ácidos. Los resultados de dicho efecto fueron visualizados como desdoblamiento de las señales de resonancia de ¹³C definido como ΔX(D) = ΔC(H) - ΔC(D). Los espectros fueron medidos sobre muestras parcialmente deuteradas con diferente relación H/D. El estudio se extendió a la evaluación de la influencia del sustituyente R y del grupo Ar sobre el equilibrio tautomérico y la fuerza de los enlaces intramoleculares así como en el cambio en la magnitud y signo del efecto.

C 46

**ANÁLISIS VIBRACIONAL Y ESTRUCTURAL DE
CF₃C(O)NS(F)CF₃**

M.I. Mora Valdez¹, E. H. Cutin¹, C. O. Della Védova², H. Oberhammer³

¹Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456 T4000CAN, Tucumán.

²CEQUINOR y LaSeISiC, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, Casilla de Correo 962, 1900, La Plata

³Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany.

E-mail: marti@unt.edu.ar

Los imido sulfuros de fórmula RN-SF₂ (R = Cl, F, CF₃, NC, FCO, CF₃CO, FSO-) presentan una configuración *syn* del grupo R respecto a la bisectriz del ángulo SF₂. Se debería esperar simetría similar para la molécula FC(O)NS(F)CF₃; sin embargo se encontró que en el estado fluido la configuración es *anti* (del grupo FCO respecto a la bisectriz del ángulo FSC).

Continuando con nuestro análisis de moléculas del tipo XC(O)NSFCF₃ (X = F, CF₃), se presentan ahora las propiedades vibroconformacionales de CF₃C(O)NS(F)CF₃. Se analizaron los espectros vibracionales, difracción de electrones en fase gaseosa (DEG) y cálculos teóricos mecánico cuánticos mediante la aproximación B3LYP/6-31G*. La presencia de otra forma se puede observar en el espectro IR por la presencia de un hombro en la señal asignada al estiramiento C=O. Los resultados de los estudios teóricos y de DEG confirman la estructura *syn* para la forma menos abundante. Como complemento se realizó la asignación de las bandas observadas en los espectros vibracionales y se determinó un campo de fuerzas para la molécula.

C 47

**ESTUDIOS ESPECTROCÓPICOS VIBRACIONAL Y
TEÓRICO DE 2-ISOPROPIL-5-METIL-1,4-
BENZOQUINONA**

A. M. Benavente¹, A. B. Raschi¹, E. Romano¹, A. Ben Altabef¹, F. Partal², J. J. López².

¹Fac. de Bioqca., Qca. y Fcia., Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. albe@unt.edu.ar

²Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, España.

Como parte de nuestro estudio destinado al análisis estructural de moléculas de interés farmacológico, se realizó un análisis vibracional experimental y teórico de la Timoquinona, la que presenta actividad antiinflamatoria, antioxidante y además, in vitro, actividad antitumoral.

Se midieron e interpretaron sus espectros de infrarrojo en fase gaseosa y sólida; y Raman en fase sólida.

Se calcularon los parámetros geométricos optimizados y las propiedades vibracionales de esta molécula mediante cálculos teóricos semiempíricos (AM1 y PM3), *ab initio* (HF/6-31G*) y DFT (B3LYP/6-31G*), los que predicen una estructura planar-no aromática para el anillo, en coherencia con la estructura reportada para p-benzoquinona (p-BQ)^{1,2}.

La asignación de los 48 modos normales de vibración experimentales, observados en los espectros vibracionales, presentan una buena concordancia con los cálculos teóricos realizados.

Referencias: ¹E. D. Becker, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 2818-2823.

²A. Pawlukoje y col., *Chem Phys. Lett*; 346 (2001) 112 – 116

C 48

ESPECTRO ELECTRÓNICO DEL ION NITROPRUSIATO

J. Molina², E. Ottavianelli², M. Finetti², R. Pis Diez³, A. Jubert³

²Departamento de Química, Fac. de Ciencias Exactas, CIUNSa-INIQUI, Universidad Nacional de Salta, Avenida Bolivia 5150-Salta, Argentina.

²CEQUINOR, Centro de Química Inorgánica (CONICET, UNLP), Dpto de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C.C. 962, B1900AVV La Plata, Argentina.

El nitroprusiato de sodio cristalino Na₂[Fe(CN)₅NO] · 2 H₂O (SNP), es uno de los compuestos más estudiados, sobre todo a partir del descubrimiento de dos estados metaestables que tienen larga vida a baja temperatura [1] y por ello se ha tratado de entender la estructura electrónica del mismo. En este trabajo se utiliza la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT) [2-3], para interpretar el espectro electrónico vertical del ion [Fe(CN)₅NO]²⁻ con simetría C_{4v} y determinar el grado de confiabilidad de esta nueva implementación. Las transiciones electrónicas se estudian con diferentes funcionales de intercambio y correlación y se analiza el efecto de diferentes funciones base disponibles en el programa ADF2000.02. [4]. Los resultados son comparados con datos experimentales reportados en bibliografía. [5-7]

Referencias:

[1] U. Hauser, V. Oestreich & H.D. Rohrveck, *Z. Phys.* A280, 17(1977); *Z. Phys.* A280, 125(1977); *Z. Phys.* A284, 9(1978).

[2] M. E. Casida en *Recent Advances in Density Functional Methods*, D. P. Chong (Editor), World Scientific, Singapore, 1995.

[3] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, *Comput. Phys. Commun.* 118 (1999) 119.

[4] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.

[5] Manoharan, P.T.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3340.

[6] Manoharan, P.T.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 823.

[7] Hollauer E.; Olabe J. A. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 8, Nº 5, 495-504, 1997.

C 49

ESTUDIO ESPECTOSCÓPICO DE INTERACCIONES MOLECULARES DÉBILES EN DERIVADOS DE NAFTIRIDINA

Leandro Castillo, Marisa Santo, Liliana Giacomelli, Rosa Cattana, Juana Silber.
Dpto. de Química y Física. Fac. de Ciencias Exactas, Fco-Qcas y Naturales.
Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N° 3. (5800) Río Cuarto.
ARGENTINA.

Mercedes M. Blanco, Gustavo Levin, Isabel A. Perillo.
Dpto. de Química Orgánica. Fac. de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. Junín 956 (1113), Buenos Aires. ARGENTINA
E-mail: rcattana@exa.unrc.edu.ar.

En este trabajo se analiza el espectro de absorción de una serie de 1.6 y 1.7 naftiridinas sustituidas en solventes de variada polaridad y capacidad dadora (HBD) y aceptora de enlace hidrógeno (HBA). Se determinan y cuantifican las diferentes interacciones soluto-solvente mediante el uso de parámetros solvatocrómicos. Se observa un importante corrimiento hipsocrómico especialmente en solventes HBD. Los resultados de las correlaciones obtenidas permiten predecir una importante contribución de estructuras zwitterónicas en el estado fundamental. Estos resultados se corroboran mediante cálculos semiempíricos (AM1, PM3).

La importancia de estos compuestos reside en que son análogos a las 4-hidroxi-benzotiazinas, compuestos antiinflamatorios y analgésicos. La función enólica presente en estos derivados y la amida heterocíclica son fundamentales para su actividad farmacológica. Por este motivo el estudio de las interacciones que estos grupos presentan, como así también las interacciones con el medio en el que se encuentran disueltos son importantes para su futura aplicación en estudios QSAR.

C 50

ESTUDIO TEORICO DEL MECANISMO DE REACCION DE SULFAMIDAS CON ACCION ANTICONVULSIVA
Gavernet L.¹, Saraví Cisneros H.¹, Bruno Blanch L.¹ y Estiú G.²

¹ **Química medicinal-Departamento de Ciencias Biológicas - Facultad de Ciencias Exactas - U. N. L. P. - 1900 -La Plata. Argentina**

² **Cequinor - Departamento de Ciencias Químicas - Facultad de Ciencias Exactas - U. N. L. P. - CC 962 - 1900 -La Plata. Argentina**
lgavernet@biolamp.edu.ar

Las metodologías de investigación en el *diseño de fármacos* son de características netamente interdisciplinarias, incluye las etapas de diseño, síntesis orgánica y evaluación biológica.

Trabajos realizados con anterioridad en nuestro laboratorio, permitieron diseñar y predecir una modificación bioisósterica de la función carboxilo por el grupo sulfamido, en donde era de esperar un incremento de la acción anticonvulsiva buscada. La planificación de las rutas sintéticas, hizo necesario evaluar la vía de síntesis más adecuada. La literatura reporta principalmente dos métodos de preparación de sulfamidas simétricas, los cuales se diferencian en el empleo de piridina como reactivo capaz de generar un intermediario estable. En este trabajo presentan el estudio teórico de los distintos mecanismos de reacción, como criterio para la elección de la síntesis propiamente dicha. Los cálculos se hicieron empleando métodos de funcionales de la densidad. Los reactivos, productos, intermediarios estables y estados de transición fueron optimizados con el objeto de permitir un estudio comparativo de los distintos mecanismos propuestos. A partir de esta información se realizó la preparación de los compuestos, y su posterior evaluación biológica, lográndose nuevas estructuras con actividad anticonvulsiva frente al MES test.

C 51

ESTUDIOS DE RPE EN HALOASPIRINATOS DE COBRE(II)

Eduardo M. Rustoy¹, Oscar V. Quinzani¹ y Carlos Brondino²

1. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca. E-mail: quinzani@criba.edu.ar.

2. Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, UNL, Santa Fe.

La aspirina es una droga producida en gran cantidad, aunque su poder antiinflamatorio, antipirético y analgésico es bajo. Hace décadas ya, se sugirió que los complejos cobre-antiinflamatorios eran mucho más efectivos que las propias drogas no coordinadas. En contraste con los numerosos estudios experimentales y teóricos sobre la aspirina, es mucho menos lo que se conoce acerca de las especies halogenadas, las 5-haloaspirinas. En particular, con respecto a la preparación de complejos de cobre, sólo se reportan en la literatura los complejos binarios con la serie completa de 5-haloaspirinas y los complejos ternarios con piridina preparados en nuestro laboratorio.

Continuando con los estudios sobre la interacción del ion cobre (II) con aspirina y aspirinas sustituidas, en el presente trabajo se presentan estudios por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) en banda X de muestras policristalinas de 5-haloaspirinatos ternarios de cobre (II), mononucleares y dinucleares. Los compuestos mononucleares de estequiometrias $[Cu(Xasp)_2L_n]$ ($Xasp =$ haloaspirinato, $L = HIm, HBim$ y $n = 2, L = 1,10-fen$), dan espectros de RPE con simetría axial característicos de complejos de cobre(II) con coordinación cuadrado planar. Los complejos dinucleares de estequiometrias $[Cu_2(Xasp)_4L_n]$ ($L = Pz, 4,4'$ -bipy y $n = 1, L = CH_3CN, 2,2'$ -bipy y $n = 1$) dan espectros RPE característicos de sistemas diméricos con simetría axial ($D \gg hv, E = 0$).

C 52

BUSQUEDA DE DESCRIPTORES MOLECULARES DERIVADOS DE CALCULOS HF/3-21G QUE PERMITAN LA CLASIFICACION ENTRE COMPUESTOS CON ALTA Y BAJA ACTIVIDAD ANTI HIV-1

Marta B. Santillán¹ y Juan M. Luco²

⁽¹⁾ Departamento de Química, ⁽²⁾ Laboratorio de Alimentos. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia - U. N. S. L. - Chacabuco 915, (5700). San Luis.
msanti@unsl.edu.ar

En este trabajo se emplea el método HF/3-21 G para calcular un conjunto de descriptores moleculares para 43 derivados del bencilbencimidazol, informados en la literatura como anti-HIV-1 que actúan por un mecanismo diferente al de la inhibición de la Transcriptasa Reversa. Todas las geometrías fueron completamente optimizadas a nivel HF/3-21G lo cual permite garantizar que la geometría final obtenida corresponde a una conformación de equilibrio. Estas conformaciones fueron usadas para obtener los descriptores estructurales, elegidos considerando que tanto los parámetros electrónicos, estéricos e hidrofóbicos son necesarios para un buen estudio de relación estructura-actividad cuantitativa (QSAR). Los descriptores electrónicos seleccionados fueron: E_c (energía electrónica), MR (refractividad molecular), ΔH_f (calor de formación), POL (polarizabilidad molecular), Q_N (carga atómica neta), X (electronegatividad de Mulliken), μ (momento dipolar), φ (ángulo torsional), y las energías HOMO y LUMO. Como descriptores estéricos se estudiaron: VOL (volumen molecular) y A (área superficial polar y no-polar). El descriptor hidrofóbico analizado fue el log Poct (coef. de partición octanol-agua) calculado usando diferentes metodologías. Estos descriptores fueron analizados utilizando diferentes técnicas quimiométricas (PCA, PLS, LDA) con el objeto de obtener el conjunto óptimo de variables que permiten clasificar adecuadamente los compuestos estudiados, de acuerdo a su grado de actividad anti HIV-1 reportada.

C 53

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE REDES LINEALES DE AGUA: PUENTES HIDRÓGENO**González, P.J.¹ y Rodríguez, D.E.^{1,2}**¹Depto. de Física, ²INTEC, Fac. de Bioquímica y Cs. Biológicas - U.N.L. y CONICET
daniel.rodriguez@dfbioq.unl.edu.ar

Los puentes de Hidrógeno del agua desempeñan un importante y no muy bien comprendido rol en las estructuras y funciones de las moléculas biológicas. La naturaleza de los enlaces de Hidrógeno en estructuras biológicas es oscura a causa de la dificultad en determinar las posiciones de los H en cristales de macromoléculas. Por esta razón, dichas interacciones se han estudiado con más detalle en experimentos realizados sobre complejos metal-aminoácido que poseen redes subyacentes de moléculas de agua y que brindan la oportunidad de estudiar y comprender las propiedades del enlace H. En este trabajo se estudiaron mediante cálculos de estructura electrónica polímeros lineales de moléculas H₂O enlazadas por puentes hidrógeno. Empleando Hamiltonianos basados en primeros principios, la aproximación de Hartree-Fock y distintas bases estándar (6-31G*, 6-31G**, D95 y D95++(3df,3pd)) se obtuvieron las estructuras electrónicas para el dímero, trímero y tetramero de agua. Se determinó la geometría de mínima energía imponiendo restricciones para lograr estructuras no cíclicas. Se estudiaron las propiedades de los enlaces intermoleculares puente hidrógeno al cambiar el tamaño del polímero. Se encontró la existencia de un efecto cooperativo en sistemas con más de una interacción de este tipo, que provocan el aumento de la energía de enlace media, la disminución de las distancias, el incremento de la ionicidad, la polarización y la covalencia de estos enlaces intermoleculares. Se observó que la formación del enlace puente H provoca el incremento de la polarización de carga en cada molécula del polímero y por otra parte una zona de acumulación de carga electrónica en la zona intermedia del enlace que se asocia al carácter covalente del mismo. Se encontró además la existencia de una carga neta en las moléculas de agua terminales del polímero, efecto que crece con el tamaño del mismo.

C 54

EFECTO DEL AGREGADO DE Mn(II) A DISTINTOS TIEMPOS DE SÍNTESIS SOBRE LA ESTRUCTURA DE α -FeOOH**Elsa E. SILEO², Mariana ALVAREZ¹ y Elsa H. RUEDA¹**¹Departamento de Química - UNS - Avenida Alem 1253 (8000) Bahía Blanca²INQUIMAE - FCEyN - UBA - Ciudad Universitaria (1428) Buenos AiresE-mail: alvarezm@criba.edu.ar

La goetita es el óxido de hierro más ubicuo en suelos terrestres. En goetitas naturales, el aluminio frecuentemente sustituye al hierro, alcanzando una sustitución que puede llegar al 33%. Otros metales de radios iónicos y configuraciones electrónicas similares pueden sustituir isomórficamente al Fe, pero lo hacen en menor proporción. Este es el caso del Mn, a pesar de su abundancia en la corteza terrestre y su movilidad en suelos y sedimentos.

En el laboratorio, esta sustitución puede lograrse a partir de sales de Mn³⁺ o Mn²⁺. En el caso de Mn(III) el grado de sustitución puede alcanzar el valor de $x_{Mn} = 0.13$, en medio alcalino.

En este trabajo se precipitaron muestras de ferrihidrita en medio alcalino. A cada una se le agregó, a distintos tiempos de síntesis la misma cantidad de Mn(NO₃)₂ (fracción molar nominal agregada $x_{Mn} = 0.10$). En todos los casos la única fase obtenida fue goetita. Se utilizó DRX de polvos para determinar las alteraciones en la celda unidad de goetita debidas a la incorporación de Mn en la red, ya que resulta una técnica sensible al ordenamiento atómico a distancias grandes. El parámetro b disminuye a medida que el agregado de Mn es más tardío, lo que pone en evidencia el menor grado de sustitución. La caracterización de las muestras se completó con medidas de EXAFS y XANES. Se establece que en las condiciones estudiadas el Mn se incorpora a la goetita en su estado de oxidación trivalente.

C 55

**OXIDACION DE TIOSACARINA POR COBRE (II).
ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCOPICO DE
LA BIS(TIOSACARINA)**

Gabriela P. Tellería¹, Oscar V. Quinzani¹, Oscar E. Piro²

**1. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253,
B8000CPB Bahía Blanca. E-mail: quinzani@criba.edu.ar**

**2. Departamento de Física e Instituto IFLP (CONICET), Facultad de Ciencias
Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.**

La oxidación de tioamidas y tioles por la acción de iones metálicos es un proceso de interés químico y bioquímico. Un ejemplo típico lo constituye la oxidación de tioles a sus correspondientes disulfuros por acción de Cu (II) o Fe (III):



Las tioamidas heterocíclicas pueden producir también esta reacción.

La tiosacarina, la tioamida derivada de la sacarina, puede ser oxidada por Cu (I), Fe (III), V (V) y Mn (VII), generando el correspondiente disulfuro, (tsac)₂, o productos de oxidación superior (sulfinatos, sulfonatos, etc.).

En este trabajo se reportan la síntesis, la estructura molecular y la caracterización espectroscópica de la bis(tiosacarina) [3-bis(2,3-deshidrobenczoisotiazol-1,1-dioxido)disulfuro].

C 56

**COMPUESTOS CON ENLACE S-O: PREPARACIÓN Y
PROPIEDADES DE
FC(O)SOC(O)CF₃ y CF₃C(O)SOC(O)CF₃**

S.E. Ulic^{1,2}, A. Hermann² y C. O. Della Védova^{2,3},

¹Departamento de Básicas, Universidad Nacional de Luján, rutas 5 y 7, Luján

**²CEQUINOR y LaSeISiC, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de la Plata, La Plata. E-mail: sonia@quimica.unlp.edu.ar**

FC(O)SOC(O)CF₃ y CF₃C(O)SOC(O)CF₃ fueron preparados por reacción entre FC(O)SCl y CF₃C(O)SCl con AgOC(O)CF₃ y purificados repetidas veces por condensaciones trampa a trampa. Para ambas moléculas se midieron los espectros vibracionales, de UV y RMN. Para FC(O)SOC(O)CF₃ los resultados teóricos anticipan la conformación syn-syn como la preferida a temperatura ambiente siguiéndole la anti-syn a aproximadamente 1 kcal/mol en orden de estabilidad. Los espectros vibracionales evidencian equilibrio rotamérico; fundamentalmente por la evaluación de la región carbonílica donde aparece desdoblamiento de las señales principales. Para CF₃C(O)SOC(O)CF₃ el conformero syn-syn es también favorecido no habiéndose encontrado evidencias concluyentes sobre la existencia de la segunda forma, la anti-syn, anticipada como posible por los cálculos derivados de la química computacional.

C 57

DETERMINACION DE LA INTENSIDAD DE LA UNIÓN HIDRÓGENO INTRAMOLECULAR DE 2-HIDROXI-CHALCONAS *p*-SUSTITUIDAS

Angel C. Devia, Mario R. Estrada, Ferdinando H. Ferretti y Francisco Tomás Vert*
Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis.
***Dpto. de Química Física, Univ. de Valencia, BURJASSOT, Valencia, España.**

E-mail: devia@unsl.edu.ar

Las propiedades fisicoquímicas y biológicas que exhiben las 2'-hidroxichalconas (*HC'*) fueron comentadas previamente. Algunas de las propiedades más llamativas de estos compuestos están muy vinculadas con la fuerte unión hidrógeno intramolecular (IHB) que poseen, como la capacidad de formar quelatos muy estables con iones metálicos bivalentes y trivalentes. Con el objetivo de analizar comparativamente respecto de la 2-hidroxichalcona, la intensidad de la IHB de 14 *HC'* *4Y* y *4X* sustituidas (OH, F, Cl, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ y NO₂), en este trabajo se determinó la constante de equilibrio entre los conformeros *trans-s-cis* que tienen la IHB referida y aquellos que carecen de la misma. Por otra parte y con el mismo propósito, se propuso una reacción de tautomerización de las *HC'*, la cual implica la transferencia del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo de la posición 2' hasta el átomo de oxígeno de la función ceto. En la realización de estos estudios se utilizaron métodos DFT y *ab initio*. De los diversos conjuntos de bases y niveles de teoría ensayados, los resultados más satisfactorios se obtuvieron con el nivel-base B3LYP/6-31G(d). Para detectar la existencia de los probables tautómeros de las *HC'*, se usaron varios procedimientos. Por ejemplo, las curvas de energía potencial se obtuvieron calculando las energías de estructuras moleculares de las *HC'*, como una función de la longitud del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo OH unido al C2' y del ángulo de enlace C2'-OH. Los resultados logrados permitieron formular diversas conclusiones que guardan un buen acuerdo con el comportamiento experimental de las *HC'*.

C 58

ESTUDIO TEORICO COMPARATIVO ENTRE LAS SERIES DE COMPUESTOS VOX₃ Y POX₃ (X = F, Cl, Br, I)

C. SOCOLSKY¹, S. A. BRANDAN¹, A. BEN ALTABEF¹ y E. L. VARETTI²
¹Instituto de Química Física, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456,
 (4000) San Miguel de Tucumán. ²CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas,
 Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 esq. 115. (1900) La Plata.
 E-mail: varetti@dalton.quimica.unlp.edu.ar

Ambas series de compuestos fueron estudiadas en forma teórica con métodos *ab initio* y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), empleando diferentes grupos base. Estos cálculos fueron realizados mediante el programa Gaussian 98.

Analizando los resultados obtenidos se observó que, a pesar de la similaridad en estructuras de las dos series, la teoría predice que el ángulo XVX en VOX₃ se mantiene constante al avanzar en la serie, mientras que el ángulo equivalente en la serie de POX₃ (XPX) aumenta al disminuir la electronegatividad del halógeno. También se observó que los enlaces M-O y M-X (M = átomo central) son mucho más fuertes cuando M=P que cuando M=V.

Este estudio permitió también predecir los parámetros geométricos aproximados para POI₃ y, mediante un proceso de escalamiento de los datos teóricos, los espectros vibracionales para los derivados iodados de ambas series.

C 59

**EFEECTO SOLVENTE SOBRE PROBABLES
ESTRUCTURAS CETO-ENOL DE
5,7,3'-TRIHIDROXI-4'-METOXI-FLAVANONA.**

M. Sancho, P. C. Rossomando, E. E. García, S. E. Blanco, F. H. Ferretti
Departamento de Química. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia.
Universidad Nacional de San Luis. 5700 San Luis. Argentina.

E-mail: fferret@unsl.edu.ar

Las propiedades fisicoquímicas y biológicas de los flavonoides dependen principalmente del número y posición de grupos OH y OCH₃ que poseen. Por esto, la capacidad antioxidante de estos compuestos es explicada, entre otros factores, en función de las propiedades donantes de electrones que los caracteriza. La realización de investigaciones fisicoquímicas sobre este tipo de compuestos es siempre muy ardua. Por una parte, por la cantidad de grupos sustituyentes en sus estructuras y por otra, por la extraordinaria reactividad química que presentan. Por ejemplo, no es sencillo determinar las constantes de disociación ácido-base para los grupos OH individuales en estos compuestos polifenólicos. No obstante, tanto del punto de vista básico-formativo como del aplicado, se consideró de interés profundizar estudios fisicoquímicos sobre sustancias de reconocidas aplicaciones farmacéuticas y medicinales como *Hesperetine (H)* o 5,7,3'(OH)₃-4'(OCH₃)-Flavanona. Primeramente, con métodos espectroscópicos UV-Visible, ¹HNMR y de TLC, se determinó la estabilidad de *H* hasta pH 10, es decir, no se isomerizó en su correspondiente 2'(OH)-Chalcona. Luego, usando los métodos referidos, se detectaron ligeros cambios en *H* después de su exposición a radiación de 300-400nm por 24h. En primer lugar, se decidió analizar la existencia de un equilibrio ceto-enólico en *H*. De este modo, se programó y realizó un estudio teórico usando métodos ab initio y DFT, que incluyó el cálculo de las estructuras de los estados de transición en varios solventes. Los resultados termodinámicos y cinéticos obtenidos apoyan razonablemente la probable existencia de formas ceto y enólica en *Hesperetine*.

C 60

**COMPARACIÓN DE DISTINTAS METODOLOGÍAS EN EL
ESTUDIO TEÓRICO DEL SISTEMA CH₃OH-Cu₃**

Lazaro J. YAMIN¹, Manuel F. GOMEZ^{1,2}, Luis A. ARRUA^{1,2}

¹- Departamento de Química. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia - UNSL -

²-Instituto de Investigaciones en Tecnología Química - INTEQUI - (UNSL-CONICET)

Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina

e-mail: ljyamin@unsl.edu.ar

En el estudio teórico de la transformación de metanol (CH₃OH) a formaldehído (CH₂O) e hidrógeno (H₂) sobre un cluster de cobre metálico (Cu₃), se plantea un camino de reacción con distintas especies estables y los correspondientes estados de transición entre las mismas. Debido a la presencia de un elemento de transición (en este caso cobre) los cálculos presentan serias dificultades de convergencia, principalmente en la simulación de los estados de transición. En función de los recursos disponibles, se han realizado estudios a nivel Hartree-Fock y Funcional de Densidad, utilizando distintos conjuntos base incluidos internamente en el paquete de cálculos Gaussian 98 y otros propuestos en la bibliografía.

Se comparan las estructuras electrónicas y propiedades derivadas de éstas como densidad electrónica, momento dipolar, nivel energético de Fermi, etc., calculadas con los distintos conjuntos base. También se analiza el tiempo de cálculo requerido en cada uno de los casos.

C 62

**ESTUDIO DE LA HSEP CONFORMACIONAL DEL
ACETATO DE (Z)-13-HEXADECEN-11-INOLO.**

Chamorro, E.¹, Benitez, E.¹, Sequeira, A.¹ y Peruchena, N. M.².

¹Facultad Regional Resistencia-UTN. French 414, Resistencia. Chaco. Argentina. ²Area de Química Física, FACENA, UNNE, Av. Libertad 5460 (3400) Corrientes Argentina. E-mail: peruchena@exa.unne.edu.ar

La interrupción del proceso de percepción en la antena de los insectos por análogos de feromonas constituye un potencial y atractivo camino para el desarrollo de nuevas estrategias en el control de plagas. Estos análogos son diseñados por reemplazo isostérico de átomos o grupos funcionales de manera que no produzcan sustanciales perturbaciones sobre el entorno electrónico y espacial de los sitios claves de la molécula de la feromona sexual, que interviene en el proceso de percepción feromonal. De igual modo, el uso de antiferomonas que bloqueen el sistema de comunicación química por unión irreversible con los receptores específicos de la antena, ofrecen una alternativa complementaria en la lucha contra determinadas plagas. Previo al estudio de los parámetros fisicoquímicos de una serie de análogos de la feromona sexual de la procesionaria de los pinos, se realizó un estudio conformacional del acetato de (Z)-13-hexadecen-11-inilo, componente mayoritario de la feromona sexual de la *Thaumetopoea pityocampa*, utilizando el método semiempírico PM3 (Parametric Model 3). En el presente trabajo se informan las conformaciones biológicamente relevantes obtenidas por rotación de tres ángulos torsionales (α , ω , γ) seleccionados por su localización en zonas estratégicas de la molécula. Estas regiones, como ser el extremo polar y el grupo en-ino, presentan una alta densidad electrónica. En la búsqueda de indicadores de la actividad biológica de estos análogos (obtenidos por reemplazo isostérico de átomos en el extremo polar de la molécula), se realizan cálculos moleculares de estructura electrónica para identificar los parámetros fisicoquímicos relevantes. Estos resultados se analizan con el objeto de relacionarlos con los resultados disponibles sobre la actividad biológica de los análogos (resultados obtenidos mediante técnicas electroanténograficas, EAG, 111).

C 63

**PUNTOS CRITICOS DE LA DISTRIBUCIÓN
LAPLACIANA DE LA DENSIDAD ELECTRONICA EN
CATIONES n-C₄H₁₁⁺**

Lobayan, R.M.¹, Sosa, G.L.¹, Jubert, A.H.² y Peruchena, N. M.¹

¹Area de Química Física, FACENA, UNNE, Av. Libertad 5460 (3400) Corrientes
²CEQUINOR. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. Calle 47 y 115 (1900)

E-mail: rmlb@exa.unne.edu.ar, E-mail: jubert@quimica.unlp.edu.ar.

La densidad de carga electrónica es un observable físico que puede determinarse experimentalmente por medidas de difracción de rayos X, pero su determinación, en especies de mediano tamaño, requiere de varias semanas e incluso meses. Actualmente, aún con el desarrollo de técnicas más sofisticadas, como el uso de radiaciones de *synchrotron* y mejores detectores de área, estas determinaciones requieren de varios días. En el caso particular de las especies carbocatónicas, que presentan características muy especiales en cuanto a su tiempo de vida media, la Teoría de Átomos en Moléculas resulta la herramienta apropiada para conocer la distribución de la densidad de carga electrónica en distintas especies protonadas.

Continuando con nuestro estudio de la distribución topológica de la densidad de carga en las especies protonadas del n-butano, en este trabajo se presenta un análisis de la distribución Laplaciana de ρ en cationes n-C₄H₁₁⁺. Se analizan los puntos críticos (pes) de concentración o disminución de carga, y se comparan los resultados obtenidos a los niveles MP2(full)/6-31G**, MP4SDTQ(fc)/6-311+G** y RHF/6-311++G sobre la especie neutra y dos isómeros protonados sobre el enlace Csec.-C sec. Los resultados obtenidos muestran que la función Laplaciana constituye una sonda extremadamente sensible para estudiar los cambios inducidos por la protonación sobre la DC. De la comparación de los resultados obtenidos a distintos niveles de teoría surge la importancia del efecto de la correlación de los electrones del *core* y de los electrones de valencia sobre la distribución de la función Laplaciana de la densidad electrónica.

C 65

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ELECTRONICO DE LAS ESPECIES CH_5^+ Y C_2H_7^+ .

Okulik, N.B.¹, Jubert, A.H.² y Peruchena, N. M.³¹ Facultad de Agroindustrias. UNNE. Saenz Peña. Chaco.² CEQUINOR. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. Calle 47 y 115, (1900) La Plata.³ Area de Química Física, FACENA, UNNE, Av. Libertad 5460 (3400) Corrientes.E-mail: nora@fai.unne.edu.ar, jubert@quimica.unlp.edu.ar, peruchen@exa.unne.edu.ar,

Continuando con nuestro estudio de la distribución topológica de la densidad de carga en las especies protonadas del hidrocarburos [1] en este trabajo se presenta un análisis de la distribución de la densidad electrónica, ρ , en especies protonadas de metano y etano (CH_5^+ y C_2H_7^+). Se analizan los datos estructurales, longitudes de enlace y ángulos de enlace a lo largo de una transformación de flexión de enlace y se realiza un estudio electrónico a nivel MP2(full)/6-31G** sobre los mínimos energéticos obtenidos para estas especies. Se determinan los puntos críticos de la distribución de la densidad de carga electrónica y se analizan las propiedades locales y las características topológicas en los p.c. de enlace, además se determinan los grafos moleculares que definen las "estructuras moleculares" para CH_5^+ y C_2H_7^+ . Este estudio basado en la densidad electrónica demuestra que la estructura molecular del catión metonio es pentacoordinado, dando un enlace de "tres centros-dos electrones" del tipo H-C-H, en cambio, en los demás cationes de la serie, el enlace de "tres centros-dos electrones" está mediado por hidrógeno dando una estructura donde este enlace, deficiente en electrones, se establece entre C-H-C ó C-H-H, observándose claramente que el hidrógeno se encuentra dicoordinado.

[1] N.B.Okulik, G.L.Sosa, P.M.Esteves, C.J.A. Mota, A.H.Jubert, N.M.Peruchena, *J.Phys.Chem A.*, **106**, 1584 (2002).

C 66

LLAMATIVAS ESTRUCTURAS DE NUEVOS COMPLEJOS DE Cd Y Zn CON EL ANIÓN SULFATO (VI) Y QUELATOS ORGÁNICOS NITROGENADOS

Miguel A. Harvey^{1,3}, Sergio Baggio^{2,3}, Ricardo Baggio⁴, Leopoldo Suescun Pereyra⁵¹ Univ. Nac. de la Patagonia. (9100) Trelew, Chubut, Argentina.² Univ. Nac. de la Patagonia. (9120) Puerto Madryn, Chubut, Argentina.³ Centro Nacional Patagónico (CONICET). (9120) Pto Madryn, Chubut, Argentina.⁴ TANDAR. C.N.E.A., Depto. de Física. Buenos Aires, Argentina.⁵ Lab. de Cristalografía. Fac. de Química, Univ. de la República. Montevideo, Uruguay. unharvey@cenpat.edu.ar

Se presentan las estructuras de nuevos complejos de Cd y Zn con el anión sulfato (VI) y quelatos orgánicos nitrogenados: 2,2'-Bipiridina (CdBipyS14), 2,2':6',2''-Terpiridina (ZnTeryS14), 1,10-Fenantrolina (ZnPhenS14) y 2,4,6-Tris(2-bipiridil)-1,3,5-triazina (CdTptS14), entre los que se dan formas de coordinación del anión y números de coordinación del metal poco frecuentes.

CdBipyS14 es la tercera estructura que obtenemos con esta combinación metal-ligandos¹. Grupo espacial C2/c, consiste en un polímero en el que el anión hace puente entre dos centros metálicos. Las cadenas relacionadas por el plano de deslizamiento se unen por puentes de H entre los O's no coordinados del sulfato y dos aguas de coordinación, que a la vez forman puentes intramoleculares. Este complejo resultó isomorfo con uno de Zn obtenido anteriormente¹ y con el ZnPhenS14 que se presenta ahora. Se hace un análisis comparativo de las dos estructuras actuales con las tres anteriores. En ZnTeryS14, grupo espacial P-1, el metal está pentacoordinado en un dímero en el que cada sulfato hace de puente entre los átomos metálicos formando un anillo.

CdTptS14, grupo P1, muestra tres aspectos interesantes: el metal está heptacoordinado, es dímérico y cada sulfato coordina de una manera poco usual a ambos átomos metálicos: dos O's a uno de ellos y un O al otro formando un anillo "doblemente bifurcado"

C 67

CALCULO DE LA ENERGIA DE ADSORCION DE CO SOBRE Pt(531)

N. Rendtorff¹, M.C. Cordero¹, E.E. Mola¹, J.L. Vicente¹, V.A. Ranea¹, D.A. King²

¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA.

²Departamento de Química, Universidad de Cambridge

Casilla de Correo 314, (1900) La Plata.

E-mail: cemola@inifta.unlp.edu.ar

Se analiza la quimisorción de CO sobre una superficie de Pt(531). Utilizando el programa CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) basado en la Teoría del Funcional de la Densidad, en primer lugar se estudió la superficie limpia (donde se contempló la relajación) y luego la adsorción de una molécula de CO sobre distintos sitios de la superficie (en este caso se tomo en cuenta la reconstrucción del sustrato). El Pt(531) presenta una separación entre planos de 0.663 Å. Sobre dicha superficie se observan pequeñas terrazas y en cada una de las mismas hay escalones de dan lugar a la formación de kinks. Se ha encontrado que la posición de las terrazas y los kinks juegan un papel importante en la quimisorción sobre dicho plano. A partir de estos resultados y tomando en cuenta la simetría del sustrato, se determinó un mapa de energías de adsorción sobre el resto de la superficie. Se establecieron además las distorsiones (clongaciones y rotaciones) que sufre la molécula de CO al adsorberse sobre distintos sitios. Los resultados de mapa de energías obtenido se comparan con cálculos efectuados posteriormente sobre otros sitios.

C 68

MECANISMO DE ACCIÓN DE FLUOROQUINOLONAS ANTIBACTERIANAS: ANALISIS DE LA FACTIBILIDAD DEL MODELO COOPERATIVO.

Graciela Pinto Vitorino^a, María Rosa Mazziari^b y Gustavo D. Barrera^c.

^aDepto. de Farmacia, ^{ac} Depto de Qca, FCN, UNPSJB, Km 4, (9000), Cdno Rivadavia. Chubut. ^bDepto. Farmacia. FCQ. UNC. (5000) Córdoba. email: pinto@unpata.edu.ar

Las fluoroquinolonas antimicrobianas han experimentado, últimamente, un notable desarrollo para el uso clínico en medicina humana debido a su amplio espectro de acción, bajo porcentaje de resistencia, elevada potencia, buenas propiedades farmacocinéticas, escasas reacciones adversas y estabilidad química y biológica, características que las convierten en agentes terapéuticos de primera línea. Si bien se conoce que estas drogas inhiben la actividad catalítica de las topoisomerasas bacterianas formando un complejo enzima-DNA, interrumpiendo la replicación del DNA, provocando daño irreversible y muerte celular, no es claro aún el mecanismo de inhibición a nivel molecular. Han surgido diferentes teorías respecto a la forma de unión de las moléculas de quinolona al DNA: Shen¹ propone un modelo cooperativo en el que la girasa unida al DNA relajado induce la formación de un sitio de unión específico para las quinolonas cortando las hebras de DNA en cuatro pares de bases. Otros sostienen: la formación de un complejo ternario constituido por quinolona, DNA y Mg²⁺ y modulado por la concentración de Mg²⁺; la formación de complejos heterodiméricos 2:2 droga:Mg²⁺; o que dos moléculas de quinolona interaccionan de manera independiente con el ADN y con la ADN girasa. En este trabajo determinamos la constante de dimerización de los pares de droga constituidos por la combinación de las siguientes fluoroquinolonas: ciprofloxacina, difloxacina, norfloxacina, ofloxacina y pefloxacina usando cálculos de PM3 y evaluamos la factibilidad del primer mecanismo considerando la posibilidad de un efecto cooperativo entre quinolonas análogas entre sí que difieran en el/los sustituyente/s de las posiciones 1,7 y 8.

1. Shen et al. *Biochemistry*, **28**, 3886. (1989)

C 69

**SINTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL
TEORICO DEL $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OH}$**

F. Dupuy¹, P. Giménez¹, M.E. Tuttolomondo¹, E. L. Varetti², A. Ben Altabef¹.

¹ Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, San Lorenzo 456, 4000 Tucumán. E-mail : altabef@unt.edu.ar

² CEQUINOR y LANAIS EFO, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, C. Correo 962, La Plata.

Se sintetizó el ácido triclorometansulfónico a partir de $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Na}$ con HCl gas en acetonitrilo, obteniéndose un sólido blanco cristalino. Se realizó el espectro infrarrojo en fase sólida en pastillas de KBr. Como su estructura molecular es desconocida se calcularon los parámetros geométricos optimizados. También se realizó el cálculo de sus propiedades vibracionales con el programa GAUSSIAN 98 mediante métodos de funcionales de la densidad (DFT), utilizando B3LYP con las bases 6-31G*, 6-311G** y 6-311++G**.

La asignación fue realizada por comparación con moléculas relacionadas y con los resultados de los cálculos teóricos. Se reportan también valores para las constantes de fuerza de valencia para esta molécula.

C 70

**ESTUDIO VIBRACIONAL Y ESTRUCTURAL DE
OXOTETRAHALOMETALATOS.
II- ANIÓN OXOTETRACLOROVANADATO (V), $[\text{VOCl}_4]^-$.**

M. L. ROLDÁN¹, H. E. LANÚS¹, E. L. VARETTI³, J. J. LOPEZ², S. A. BRANDÁN¹, A. BEN ALTABEL¹.

¹ Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, (4000) Tucumán. E-mail: altabef@unt.edu.ar ² Universidad de Jaén, Paraje las Lagunillas s/n, 23071 Jaén (España). ³ CEQUINOR, Universidad Nacional de La Plata, calle 47 esq.115. (1900), La Plata.

Se sintetizó el $[\text{VOCl}_4]^-$ como sal de tetraclorofosfonio $[\text{PCL}_4]^+$ a partir de VOCl_3 y PCl_5 en 1,2-dicloroetano. Se midieron e interpretaron sus espectros infrarrojo y Raman. Se realizó un estudio vibracional teórico para el anión, resultando una estructura perteneciente al grupo puntual C_{4v} . Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 98 con métodos *ab initio* y de Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) y distintas bases. Las frecuencias predichas por los cálculos para los modos normales de vibración fueron utilizadas para confirmar la asignación de las bandas observadas en los espectros vibracionales. El campo de fuerza armónico en coordenadas cartesianas que resulta de los cálculos teóricos fue transformado a coordenadas internas sirviendo luego para el cálculo de la DEP de la molécula y ajustado mediante factores de escala a fin de reproducir de la mejor manera posible las frecuencias experimentales.