



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

PRESIDENTE

**CONVENIO ENTRE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA Y LA
UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY.**

ANEXO: Síntesis y mecanismos de reacciones térmicas y fotoquímicas de compuestos de coordinación de metales de transición.

La Universidad Nacional de La Plata, con domicilio en avenida 7 N°776 de la ciudad de La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina, representada por su Presidente el Ing. Luis Julián Lima y la Universidad de la República Oriental del Uruguay, con domicilio en calle 18 de Julio N°1824, de la ciudad de Montevideo, Uruguay, representada por su Rector Ing. Qco. Jorge Brovetto, convienen en celebrar en el marco del convenio suscripto por las partes con fecha 8 de junio de 1987, el presente anexo sujeto a las siguientes cláusulas:

PRIMERA: El objetivo del programa estará dedicado a la síntesis, caracterización y estudios cinéticos y fotoquímicos de complejos de cobalto y de otros metales de transición. Las ideas centrales del proyecto y sus metas se agregan al presente en forma de Programa Operativo.

SEGUNDA: El presente proyecto permitirá establecer vínculos más sólidos entre dos grupos de trabajo de la región y concentrar esfuerzos en un campo fuertemente interdisciplinario de las Ciencias Químicas, el que conlleva excelentes posibilidades para la formación y perfeccionamiento de recursos humanos y potenciales aplicaciones.

TERCERA: A los efectos de dar cumplimiento a lo enunciado en las cláusulas anteriores, la Universidad Nacional de La Plata tendrá como ente Ejecutivo a la Sección Cinética de Reacciones Rápidas del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIETA), de la Facultad de Ciencias Exactas y la Universidad de la República a la Cátedra de Química Inorgánica.

CUARTA: De acuerdo a lo establecido en la cláusula Tercera, inc. f del convenio marco, las partes convienen en designar los responsables de la ejecución del proyecto, que serán los siguientes:

Por la UNLP: Prof. Dr. Alberto L. Capparelli (Titular)
Prof. Dr. Mario R. Félix (Suplente)

Por la UROU: Prof. Ing. Qco. Beatriz Sienna (Titular)
Prof. Ing. Qco. Eduardo Kramer (Suplente)

designando también de común acuerdo, al Prof. Dr. Alberto L. Capparelli como Jefe del Programa.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

PRESIDENTE

///

Asimismo se deja constancia que participarán de las tareas de este Programa, el Dr. Daniel O. Mártire (Investigador Adjunto de la CIC) y la Lic. Laura S. Villata (Becaria de la CIC y Jefe de Trabajos Prácticos de la UNLP); y la Ing. Qca. Adriana Massafero, el Bachiller Marcelo Quirolo y el Sr. Fabián Benzo, Asistentes y Ayudantes respectivamente de la Cátedra de Química Inorgánica, por la URQU.

QUINTA: Para financiar el programa, la parte Argentina cuenta con fondos provistos por el CONICET a través del PID/BID 1104/91 "Investigaciones Fisicoquímicas relacionadas con el desarrollo, la producción de materiales, conversión y almacenamiento de energía, producción de sustancias y conservación del medio ambiente", mientras que la parte uruguaya utilizará fondos provistos directamente por la Facultad de Química de la Universidad de la República.

Las Universidades aportarán en la medida de sus posibilidades los gastos de pasaje para los investigadores que viajen al otro país y los viáticos necesarios para atender a los investigadores que reciban en su país. En cuanto a los gastos de servicios (Electricidad, gas y teléfono), reactivos, materiales de vidrio, etc, que deberá realizar el INIFTA se estima en \$1000,00. De igual modo los gastos que deberá afrontar la parte uruguaya se estima en 1000,00 dólares.

SEXTA: Los responsables del Proyecto, elevarán para su conocimiento por parte de las autoridades de las respectivas Facultades, el Plan Operativo para el primer año de actividades, estimándose que el Programa tendrá una duración inicial de tres (3) años, pudiendo ampliarse el mismo mediante el acuerdo de las partes intervinientes.

En prueba de conformidad se firman dos ejemplares de un mismo tenor y a un sólo efecto en la ciudad de La Plata a los días del mes de de 1995.-



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

PRESIDENTE

CONVENIO ENTRE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA Y LA
UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

RENOVACION

ANEXO: Síntesis y caracterización de complejos de cobre
con actividad farmacológica.

La Universidad Nacional de La Plata, con domicilio en Avda. 7 nº 776, de la ciudad de La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina, representada por su Presidente Ing. Luis Julián LIMA y La Universidad de la República Oriental del Uruguay con domicilio en calle 18 de Julio nº 1824, de la ciudad de Montevideo, Uruguay, representado por su Rector Ing. Qco. Jorge BROVETTO, convienen en el marco legal del convenio suscripto por las partes con fecha 8 de junio de 1987, la renovación en todos sus términos y condiciones del anexo suscripto con fecha 30 de mayo de 1991, sobre **Síntesis y caracterización de complejos de cobre con actividad farmacológica**, por tres años a partir de la fecha de suscripción, renovable automáticamente por períodos iguales, si noventa días antes de su finalización alguna de las partes no comunica a la otra, de manera fehaciente, su deseo de darlo por finalizado.

En prueba de conformidad se firman dos
ejemplares de un mismo tenor y a un solo efecto en la ciudad
de La Plata a los días del mes de
de 1995.-



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

PRESIDENTE

CONVENIO ENTRE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA Y LA
UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA DEL URUGUAY

ANEXO: Procesamiento Paralelo y tratamiento de señales

La Universidad Nacional de La Plata, con domicilio en Avenida 7 N°776 de la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires, Argentina, representada por su Presidente Ing. Luis Julián Lima y la Universidad de la República Oriental del Uruguay con domicilio en la calle 18 de Julio N°1824, e la ciudad de Montevideo, Uruguay, representada por su Rector, Ing. Quim. Jorge Brovetto, convienen en celebrar en el marco del convenio suscripto por las partes con fecha 8 de junio de 1987, el presente anexo sujeto a las siguientes cláusulas:

PRIMERA: El objetivo del Programa estará dedicado al Procesamiento Paralelo y el Tratamiento de Señales. Las ideas centrales del proyecto y sus metas se agregan al presente en forma de Programa Operativo.

SEGUNDA: El presente proyecto permitirá establecer vínculos más sólidos entre dos grupos de trabajos de la región, favorecer los estudios de post grado en las áreas relativas a los temas del proyecto y concentrar esfuerzos en un campo de investigación y desarrollo tecnológicamente importante. Esto conlleva excelentes posibilidades para la formación y el perfeccionamiento de recursos humanos.

TERCERA: A los efectos de dar cumplimiento a lo anunciado en las cláusulas anteriores, la Universidad Nacional de La Plata tendrá como ente ejecutivo al Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Informática (LIDI) del Departamento de Informática de la Facultad de Ciencias Exactas y la Universidad de la República Oriental del Uruguay al Instituto de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ingeniería.

CUARTA: De acuerdo a lo establecido en la cláusula Tercera, Inciso f del convenio marco, las partes convienen en designar responsables de la ejecución del proyecto por cada una de ellas a:

Por la UNLP: Prof. Ing. Armando Eduardo De Giusti.
Por la UROU: Dr. Gregory Randall.

QUINTA: Las Universidades aportarán en la medida de sus posibilidades los gastos de pasajes para los investigadores que viajen al otro país y los viáticos necesarios para atender a los investigadores que reciban en su país. Asimismo, cada una de las unidades académicas ejecutoras utilizará recursos propios en la financiación del Programa.

[Handwritten signature]



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

PRESIDENTE

///

SEXTA: Los responsables del proyecto elevarán para conocimiento de las autoridades de las respectivas Facultades, el Plan Operativo para el primer año de actividades, estimándose que el programa tendrá una duración inicial de tres (3) años, pudiendo ampliarse el mismo mediante el acuerdo de las partes intervinientes.

En prueba de conformidad se firman dos ejemplares de un mismo tenor y a un solo efecto en la ciudad de La Plata, a los días del mes de de 1995.-



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

PROGRAMA OPERATIVO

1

OBJETIVOS:

El presente proyecto propone el estudio de compuestos de coordinación de metales de transición, particularmente cobalto en distintos estados de oxidación.

Estos estudios comprenden

- 1.- la síntesis y caracterización de estos compuestos
- 2.- el estudio cinético de sus reacciones térmicas y fotoquímicas, establecer el mecanismo y cuantificar, cuando sea posible, las etapas los procesos elementales.

Los grupos que participarán de este proyecto reúnen la experiencia requerida para llevar adelante los objetivos previstos en este proyecto.

El carácter básico de estas investigaciones no excluye sus potenciales aplicaciones, ya que el conocimiento de los mecanismos de reacciones es relevante en el desarrollo de vías de síntesis que conduzcan a nuevos compuestos químicos.

Además, como consecuencia del intercambio académico previsto, se contribuirá al enriquecimiento de experiencias en áreas complementarias y a la formación de recursos humanos en el campo de la cinética química y fotoquímica inorgánica, particularmente si se tiene en cuenta que a nivel nacional y regional son reducidos los grupos de investigación que encaran estas líneas de trabajo.

DESCRIPCION DEL PROYECTO:

El grupo de trabajo dirigido por la Prof. Dra. B. Sienna posee experiencia en el campo de la síntesis de compuestos de coordinación de metales de transición, particularmente compuestos de cobalto (III). Se han obtenido y caracterizado una serie de nuevos compuestos del tipo $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)\text{X}]^{(3-n)+}$, mediante reacciones de sustitución estereoespecíficas, es decir que dan lugar a la formación de los complejos de configuración trans , exentos de impurezas isoméricas. Por otra parte se ha comenzado el estudio del mecanismo por el que transcurren las reacciones de hidrólisis ácida y básica de estos compuestos. El disponer de una serie de complejos con distinta carga y en los que varía la naturaleza del ligando X unido al cobalto, se han realizado estudios cinéticos para algunos compuestos de la serie.

Asimismo se ha determinado el resultado estereoquímico de las mencionadas reacciones, estableciendo la configuración de los reactivos y productos de reacción mediante la técnica de resonancia magnética nuclear.

El grupo de trabajo dirigido por el Prof. Dr. A.L. Capparelli encara desde hace una década el estudio de reacciones rápidas en solución, tanto reacciones térmicas como fotoquímicas de compuestos de coordinación de metales de transición, particularmente reacciones de complejación de metales de transición divalentes (cobalto II), níquel (II), manganeso (II), etc, con ligandos orgánicos de actividad biológica. También, una parte importante de los estudios encarados se ha concentrado en compuestos de coordinación de molibdeno en distintos estados de oxidación. Los estudios encarados han tenido como objetivo la comprensión de procesos elementales asociados a sistemas químicos relacionados con la transformación de energía lumínica en energía química y de reacciones de interés en procesos enzimáticos, como

ds



///

por ejemplo los presentes en sistemas que requieren molibdoenzimas.

Las técnicas empleadas en estos estudios son las de flujo detenido, salto de temperatura, fotólisis flash, etc. La aplicación de éstas técnicas permite resoluciones temporales fluctuantes entre fracciones de segundo y los microsegundos. Esto no descarta el empleo de métodos convencionales para reacciones lentas.

METODOLOGIA:

La metodología y el tratamiento subsiguiente de la información depende de la naturaleza de la reacción estudiada. En todos los casos debe conocerse la naturaleza y la estequiometría de la reacción.

En el caso de reacciones complejas, térmicas y fotoquímicas, se mide la velocidad de reacción a temperatura constante por la variación en el tiempo de alguna magnitud relacionada, tal como cambio de densidad óptica. Se varían luego en forma sistémica los parámetros que influyen sobre la velocidad de reacción (temperatura, concentración de reactivos y/o productos, fuerza iónica, etc) y se establece la ecuación que los vincula. El siguiente paso es postular el mecanismo de reacciones compatible con la ley de velocidad establecida experimentalmente. Con el mecanismo y los datos experimentales se calculan las constantes de velocidad, energías de activación, factores preexponenciales, datos termoquímicos relacionados, etc.

Para los estudios de reacciones térmicas rápidas, cuyos tiempos de vida media son superiores a los pocos microsegundos e inferiores los 100 milisegundos, la técnica de salto de temperatura es adecuada, siempre que reactivos y productos existan en equilibrio. Este método analiza la respuesta del sistema frente a un cambio rápido y controlado de temperatura del medio. Este cambio se logra mediante la descarga eléctrica de un capacitor entre dos electrodos de oro montados sobre una celda de acrílico o de teflón. La modificación de la temperatura, provoca el desplazamiento de los equilibrios a las condiciones impuestas por la temperatura final del sistema (es un método basado en la relajación térmica). Los cambios de concentración se registran a partir de cambios en la absorción de algunas de las sustancias presentes en el sistema y que se halla acoplada a los distintos equilibrios entre reactivos y productos. Los registros se denominan espectros de relajación y a partir de ellos se determinan los tiempos de relajación como función de las concentraciones, pH, etc. En algunos casos, es posible un análisis más detallado del cual se obtiene información termodinámica asociada a esos equilibrios.

Para reacciones que ocurren en escalas de tiempo entre el milisegundos y algunos segundos, la técnica de flujo detenido permite encarar el estudio de las mismas. En esta técnica, se recurre a la mezcla rápida (en el orden de 2 a 5 milisegundos) de los reactivos, normalmente en condiciones de pseudoprimer orden y se miden los cambios de absorción de alguna de las especies presentes en el sistema. A partir de la interpretación de estos cambios puede deducirse la ley de velocidad y el mecanismo de la reacción.

A



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

///

3

En los estudios fotoquímicos se recurre al empleo de las técnicas de fotólisis estacionaria y de fotólisis flash. Esta última consiste en irradiar el sistema con radiación lumínica de alta intensidad y corta duración, lo que permite generar intermediarios de reacción en alta concentración, cuyo decaimiento puede detectarse por técnicas espectrofotométricas.

Todas estas técnicas se emplean en forma standard en el grupo de cinética de reacciones rápidas del INIFTA. Este equipamiento no se halla disponible en la Facultad de Química de la Universidad de la República.

CONTRIBUCION AL AVANCE CIENTÍFICO

Los resultados de las investigaciones programadas en el marco de este proyecto permitirán avances sobre el estado actual del conocimiento en problemas relacionados con la estructura y reactividad de compuestos de coordinación de metales de transición.

La reactividad de los complejos octaédricos de los metales de transición ha sido sujeta a un gran número de investigaciones experimentales y los resultados de los mismos han sido revisados extensamente. El problema básico que justifica el interés tan amplio está relacionado con el mecanismo del proceso de sustitución de ligandos, que tiene lugar en el átomo central. A pesar de la gran cantidad de información, son pocos los casos para los que se han establecido los aspectos detallados en el mecanismo de reacción.

La elucidación de los mecanismos de reacción, además de su interés intrínseco, tiene una aplicación práctica, ya que posibilita la síntesis de nuevos compuestos. A su vez, la obtención de éstos permite encarar nuevos experimentos para esclarecer aspectos mecanísticos.

CONTRIBUCION A LA FORMACION DE RECURSOS HUMANOS

El proyecto es un medio de mejorar el nivel de los grupos y una fuente importante para iniciar a jóvenes en las disciplinas científicas relacionadas. Es además una forma de capacitar a profesionales que van a desarrollar sus tareas en la industria para la posible transferencia de conocimientos científicos existentes a problemas prácticos de producción.

ANTECEDENTES DE LA COLABORACION PROGRAMADA

La interacción de estos grupos de investigación se ha materializado con la concurrencia del Prof. Lic. Marcelo Queirolo al INIFTA, donde realizó una estadía de aproximadamente dos semanas. Durante la misma, su actividad estuvo centrada en el estudio de la hidrólisis básica de compuestos trans $[\text{Co}(\text{nh}_3)_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)\text{X}]^{2+}$ donde $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- y NO_3^- . Estos estudios se realizaron mediante la técnica del flujo detenido y los resultados serán de utilidad en la interpretación de las reacciones de hidrólisis de estas sustancias.

Con anterioridad, durante el mes de agosto, la Prof. Sienna realizó una visita a este Instituto y durante su estadía dictó una conferencia sobre "Síntesis y mecanismos de reacciones de complejos de cobalto (III)".



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

///

4

Se proyecta durante próximos periodos, que el Prof. Dr. Capparelli realice una visita a la Universidad de la República con el fin de dictar un curso de postgrado en temas de cinética química y fotoquímica.

A highly stylized, cursive handwritten signature, possibly reading 'Capparelli', enclosed within a large, overlapping circular scribble.

A cursive handwritten signature, possibly reading 'Strobel', with a long horizontal flourish extending to the right.