

ANALES

ISSN 2451-8182



TOMO 58

BUENOS AIRES

2017

ANALES
DE LA
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BUENOS AIRES

TOMO 58

BUENOS AIRES

2017

SUMARIO

I. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

• Presentación del Dr. Allen J. Bard como Académico Correspondiente en Austin, Texas, Estados Unidos, por <i>W. Triaca</i>	7
• Presentación del Dr. Dieter M. Kolb como Académico Correspondiente en Ulm, Alemania, por <i>P.J. Aymonino</i>	9
• Presentación del Dr. Diego de Mendoza como Académico Correspondiente en Rosario, Santa Fe, por <i>R.R. Brenner</i>	11
• Presentación del Dr. Jorge Solomín como Académico Titular, por <i>V. Yohai</i> ...	13
• Presentación del Dr. Gustavo Corach como Académico Titular, por <i>C. Segovia Fernández</i>	15
• Presentación del Dr. Jorge Allende como Académico Correspondiente en Santiago de Chile, por <i>E.H. Charreau</i>	17
• Presentación del Dr. J. A. Costamagna como Académico Correspondiente en Santiago de Chile, por <i>P.J. Aymonino</i>	19
• Synthetic Azamacrocycles in the Reduction of Carbon Dioxide: Review and Perspectives, por <i>J.C. Canales y J. Costamagna</i>	21
• Presentación del Dr. E. Lissi Gervaso como Académico Correspondiente en Santiago de Chile, por <i>N. Sbarbati Nudelman</i>	29
• Presentación del Dr. Eduardo Glandt como Académico Correspondiente en Philadelphia, Estados Unidos, por <i>R. A. Lopardo</i>	31
• Presentación del Dr. Chintamani N.R. Rao como Académico Honorario, por <i>E. J. Baran</i>	33
• Presentación del Dr. Bernt Krebs como Académico Correspondiente en Münster, Alemania, por <i>E. J. Baran</i>	37
• Metals in Biology: Metalloenymes and Their Biomimetic Model Compounds - Purple Acid Phosphatase and Catechol Oxidase, por <i>B. Krebs</i>	39
• Presentación del Dr. Richard R. Ernst como Académico Honorario, por <i>E.J. Baran</i>	57

II. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" - AÑO 2006

• Apertura del acto de entrega de premios, por <i>R.A. Lopardo</i>	61
• Nonlocal Diffusion Equations, trabajo presentado por Julio D. Rossi al recibir el premio <i>Angel R. Larotonda en Matemática</i>	65
• Extracción de Características Bioinspiradas Basada en un Modelo Cortical Auditivo, trabajo presentado por Hugo L. Rufiner al recibir el premio <i>Carlos A. Volpi en Ingeniería</i>	71

- Estudio Sismológico e Histórico del Terremoto de San Juan, Argentina, del 15 de enero de 1944, trabajo presentado por Patricia Alvarado al recibir el premio *Arturo J. Amos en Ciencias de la Tierra* 79
- Cúmulos Estelares Relativamente Viejos en la Nube Menor de Magallanes. Dos Nuevos Candidatos Identificados. Trabajo presentado por Andrés E. Piatti al recibir el premio *José L. Sersic en Astronomía* 93

I

INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

PRESENTACIÓN DEL DR. ALLEN J. BARD COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN AUSTIN, TEXAS, EEUU DE N.A.

Walter E. Triaca

Académico Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Es para mí un gran honor, presentar al Profesor Allen J. Bard quien es, sin duda, uno de los más distinguidos y eminentes electroquímicos con reconocimiento internacional.

El Profesor Bard obtuvo su Ph.D. en Química en 1958 en la Universidad de Harvard, realizando su Tesis Doctoral bajo la dirección del Prof. James J. Lingane, uno de los fundadores de la Química Electroanalítica moderna.

A mediados de 1958 se traslada a la Universidad de Texas, en Austin, como Instructor de Química, luego es designado Profesor Asistente y posteriormente Asociado, alcanzando rápidamente la máxima categoría de Full Professor of Chemistry en el año 1967, posición que ocupa hasta el presente. Por su brillante labor en docencia e investigación, en 1968 se lo designa en el Hackerman-Welch Reagents Chair in Chemistry, una de las máximas posiciones académicas en la Universidad de Texas.

Entre otros cargos relevantes desempeñados por el Profesor Bard, cabe destacar que ha sido presidente de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) durante el período 1991-1993 y Chair of the Chemistry Section de la National Academy of Sciences.

Su brillante y fructífera labor de investigación ha comprendido siempre temas de frontera, y se refleja en más de 750 publicaciones en revistas de alto nivel de calidad. Entre sus contribuciones más importantes, que abarcan prácticamente todas las áreas de la Electroquímica, podemos mencionar el descubrimiento del fenómeno de quimioluminiscencia electrogenerada, por el cual una reacción fuertemente energética, tal como la transferencia de electrones entre radicales iónicos, genera luz. Esto condujo a inte-

resantes aplicaciones tecnológicas, como la fabricación de diodos y dispositivos emisores de luz.

Otras importantes contribuciones del Profesor Bard han surgido de sus investigaciones pioneras en el campo de la fotoelectroquímica demostrando, por ejemplo, que las partículas de semiconductores pueden usarse como catalizadores para reacciones fotoquímicas.

Además de sus relevantes investigaciones actuales sobre las propiedades electrónicas de películas orgánicas delgadas, se debe destacar principalmente el hecho de que fue el Profesor Bard quien introdujo la microscopía de efecto túnel para estudios en solución, técnica denominada por él microscopía electroquímica de barrido, la cual ha permitido lograr la comprensión de la interfase electrodo-electrolito y de procesos interfaciales a nivel molecular.

En suma, y como puntualizó hace un par de años el Profesor Emérito Norman Hackerman, otro sobresaliente electroquímico, Allen Bard es uno de los científicos que más han contribuido al conocimiento actual de la química interfacial, la electroquímica y la química, en general.

Por esta brillante trayectoria, el Profesor Bard ha recibido, desde 1976, una importante serie de premios y distinciones, de las cuales citaré solamente algunas de las más importantes:

- Carl Wagner Memorial Award, otorgado por la Electrochemical Society, en 1981.
- Fisher Award in Analytical Chemistry, de la American Chemical Society, en 1984.
- Olin-Palladium Medal, otorgada por la Electrochemical Society en 1987.
- Analytical Chemistry Award in Electrochemistry, de la American Chemical Society, en 1988.
- Luigi Galvani Medal, otorgada por la Sociedad Química Italiana, en 1992.
- Pauling Award, de la American Chemical Society, en 1998.

Presentación realizada el 3 de abril de 2006.

- Priestley Medal, otorgada también por la American Chemical Society, en 2002.

- Welch Foundation Award in Chemistry, en 2004.

- William H. Nichols Medal, otorgada por la New York Academy of Sciences, también en 2004.

En otro aspecto, el Profesor Bard es ampliamente conocido en la comunidad científica por su labor como editor, actualmente retirado, del *Journal of the American Chemical Society*, y también como editor de división de otras revistas altamente calificadas como *Electrochimica Acta* y *Journal of the Electrochemical Society*. Ha sido también editor de conocidas colecciones como *Electroanalytical Chemistry* (que comprende 22 volúmenes), y *Encyclopedia of the Elements* (que consta de 16 volúmenes) y co-editor de la obra *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Por otra parte, es autor de libros de texto clásicos, tales como *Electrochemical Methods* y *Chemical Equilibrium*, que son también obras de consulta obligada de los estudiantes de Química de nuestra Universidad.

El Profesor Bard visitó nuestro país por primera vez en el año 1978, conjuntamente con el Profesor Yeager y otros destacados científicos norteamericanos, para participar en el *Workshop on Electrocatalysis*, celebrado en La Plata, en el marco del Convenio de Cooperación CONICET-National Science Foundation, donde se establecieron las bases para lograr una mayor cooperación científica en el área de la electroquímica entre grupos de investigación de Argentina y los Estados Unidos de Norteamérica, cooperación que continúa hasta el presente. También debe destacarse, en estos últimos años, la activa participación de investigadores de las Universidades Nacionales de Santa Fe y de Río Cuarto en proyectos sobre temas de vanguardia en electroquímica, dirigidos por el Profesor Bard.

Profesor Bard, it's a great honor to incorporate you as a member of our National Academy of Sciences. I am sure that your incorporation to the Academy will allow us to consolidate and stimulate the traditional scientific cooperation between your University and research groups of Argentina. Thank you very much.

PRESENTACIÓN DEL DR. DIETER M. KOLB COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN ULM, ALEMANIA

Pedro J. Aymonino

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

La Academia me ha concedido el privilegio de ser quien presente al nuevo Académico Correspondiente en Ulm, Alemania, el Profesor Dr. Dieter M. Kolb, lo que es, para mí, motivo de gran satisfacción dadas sus excepcionales condiciones personales y su larga y reconocida trayectoria científica y académica. Asimismo, parece redundante en este ámbito resaltar una vez más sus profundos conocimientos y sus aportes originales y novedosos en el campo de la Electroquímica.

De la historia, finalidades y cometidos de nuestra Academia ya nos habló, el lunes pasado, en circunstancias similares, el Dr. Ing. Raúl Lopardo, Vicepresidente en ejercicio de la Presidencia de la institución, por licencia del Presidente, el Profesor Arvia, y por ello resulta ocioso repetir lo ya dicho en esa oportunidad. Sin embargo, cabe insistir en el interés, importancia y significación académica que reviste la conjunción poco común de los actos de incorporación de nuevos académicos y del XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE-2006, del que estamos disfrutando durante estos días.

El Profesor Kolb nació en Amsberg, en el Alto Palatinado, en 1942. Luego de realizar sus estudios iniciales en su ciudad natal, desarrolló su carrera universitaria en la Universidad Técnica de Munich entre 1961 y 1966, obteniendo el Doctorado en 1969. Inmediatamente, y hasta 1971, realizó una estadía posdoctoral en los Bell Laboratories, en Murray Hill, Estados Unidos de Norteamérica.

A su regreso a Alemania, se incorporó a la planta de investigadores del Fritz Haber

Institut de la Sociedad Max Planck, en Berlin, donde se desempeñó entre 1971 y 1990, realizando simultáneamente su habilitación docente en la Freie Universität Berlin, la que finalizó exitosamente en 1976.

En 1990 fue designado profesor de Electroquímica en la Universidad de Ulm, cargo en el que se continúa desempeñando en la actualidad.

Durante su larga actividad científica ha recibido numerosos premios e importantes distinciones siendo también electo, en 2001, Presidente de la International Society for Electrochemistry.

Dentro del campo de la Electroquímica, el Profesor Kolb ha sido pionero en el desarrollo de la Nanoelectroquímica y en el de electrodos monocristalinos, y también ha realizado importantes contribuciones a la electroquímica de superficies. Asimismo, ha utilizado y ayudado a mejorar técnicas tales como la microscopia de efecto túnel y la microscopia de fuerzas atómicas.

Como resultado de su intensa actividad, el Profesor Kolb ha llegado a publicar ya más de 250 trabajos originales en las mejores revistas, tanto de su especialidad como de áreas relacionadas.

Por todo lo expuesto, la Academia se congratula de tener a partir de hoy al Profesor Kolb entre sus miembros y, desde ya, le agradece mucho sus futuras contribuciones como Académico Correspondiente.

Querido Profesor Kolb: ¡Sea Ud. muy cordialmente bienvenido a nuestra Academia!

PRESENTACIÓN DEL DR. DIEGO DE MENDOZA COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN ROSARIO

Rodolfo R. Brenner

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

La selección e incorporación de nuevos académicos en una Academia es sin duda uno de los actos más importantes en su vida y evolución. Esa incorporación de nuevas mentes pensantes con conocimientos diferentes, dinámicas diferentes y visiones diferentes son la demostración de la vitalidad de la Academia y su capacidad de progreso en un medio científico siempre en crecimiento y cambio.

Hoy nos podemos enorgullecer en ese aspecto al incorporar al Dr. Diego de Mendoza. Diego de Mendoza es Dr. en Bioquímica, título obtenido en la Facultad de Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán en 1978. Su especialidad es la Microbiología con orientación hacia la Biología Molecular y Lipidología, en la que se ha destacada internacionalmente.

Es jujeño dado que nació en 1950 en San Salvador de Jujuy. Su apellido de Mendoza, en donde el *de*, en España, señala aristocracia, nos trae reminiscencias históricas dado que nos hace recordar a Don Pedro de Mendoza y su malograda primera fundación de Buenos Aires en 1536. Si bien, no sé si indagando en los archivos encontraremos lazos de parentesco, sí sé que Diego de Mendoza tiene una vieja prosapia hispano americana. Creo no equivocarme al remontarla a los viejos y heroicos tiempos de la conquista española.

Sus primeros estudios los realizó en Jujuy, siendo alumno del Colegio Nacional Teodoro Sánchez de Bustamante de San Salvador de Jujuy. Para realizar sus estudios universitarios se trasladó a Tucumán, donde obtuvo el título antes mencionado en la Universidad Nacional de Tucumán.

Entiendo que fue un buen alumno, pero las anécdotas lo muestran además como muy original en otros aspectos. El Norte argentino se caracteriza por ser cultor del folclore nacional. Diego de Mendoza no fue extraño a esa corriente y así nos lo muestran realizando con éxito recitados en peñas folclóricas y otros lugares donde por otra parte recibía en retribución las muy necesarias y bienvenidas comidas.

También, tengo entendido, fue un experto en música clásica e intervenía en concursos con amigos para su identificación.

Cuando Diego de Mendoza estudió Bioquímica en Tucumán, era Profesor de Química Biológica el Dr. Ricardo Farías y con él realizó su tesis "Estudio de acondicionamiento ambiental y dieta sobre enzimas de membrana" obteniendo en 1978 el título de Dr. en Bioquímica con la calificación de Sobresaliente.

Obtuvo becas pre-doctorales del CONICET y luego externas, perfeccionándose en el Departamento de Microbiología de la Universidad de Illinois con el Dr. Cronan desde 1980 a 1983 y en 1996 en el National Institute of Basic Biology en Japón.

Hasta 1985 ocupó sucesivamente cargos de Ayudante, Jefe de Trabajos Prácticos y Profesor Adjunto en la Cátedra de Química Biológica II del Instituto de Química Biológica de la Universidad de Tucumán.

En 1985 deja Tucumán, baja a Rosario y comienza su exitosa carrera docente y de investigación en el Departamento de Microbiología de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad de Rosario, con el título de Profesor Titular que conserva. Desde 1995 hasta el presente es también Director del Instituto de Biología Molecular y Celular de Rosario.

En 1978 fue incorporado a la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET siendo actualmente Investigador Principal.

Presentación realizada el 28 de abril de 2006.

Ha sido invitado por diversas Universidades e Institutos:

1988 – 1989 – Universidad de Don Bosco

1988 – 1989 – Instituto de Microbiología de la Universidad de París

1991 – Scripps Clinic and Research Foundation (La Jolla, California)

Es miembro de sociedades científicas tales como: la American Society of Microbiology (USA); la Sociedad Argentina en Investigación Bioquímica y Biología Molecular (fue su presidente); la Society for General Microbiology (UK); Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias; la American Society for Biochemistry and Molecular Biology (USA) y la Asociación Argentina de Microbiología.

Ha dictado conferencias en seminarios internacionales en: Institut Pasteur, Institut de Microbiologie, Centre D'Orsay, Max Plank Institut Berlin, Institut Jacques Monod y otros más en Francia y Alemania así como en el Friedrich Miescher Institut en Basel, Suiza, en la Unidad de Ingeniería Genética de Madrid, España y otros, en Chile, en Japón, en Italia y en Estados Unidos.

Dictó más de veinte cursos de post-gradado. Dirigió unos 21 becarios y 14 tesis demostrando una acción importante en la transmisión del conocimiento y formación de futuros científicos o profesionales.

Ha publicado más de 73 trabajos científicos en revistas internacionales de prestigio como son el J. Biol.Chem., FEMS Microbiol. Lett., Mol. & Cell Biochem., Gene, J. Bacteriology, Biochemistry, Molec. Gen. Genet., Curr. Microbiology, Molecular Microbiology y otras.

Las primeras publicaciones fueron realizadas con el Dr. Farías, y se refieren al estudio de membranas de eritrocitos y acción de agentes como las hormonas tiroideas en sus propiedades físicas y efectos en la cooperatividad de enzimas de membrana.

Luego comienza a interesarse en el efecto de la temperatura en las propiedades de las membranas y así publica en la década de 1980, en colaboración con Cronan, una serie de importantes trabajos realizados en *Escherichia coli*.

Además, al final de esa década realiza en la Argentina una serie de trabajos en que usa métodos de clonación y estudia la expresión de diversos genes en bacterias.

En la década de 1990, Diego de Mendoza se vuelve un lipidólogo real y publica el efecto de los ácidos grasos no saturados en *Bacillus subtilis*. Encontró al *Bacillus subtilis* que será su caballito de batalla en adelante, y enseguida estudia la biosíntesis de los ácidos grasos no saturados y en una sucesión de temas relacionados va desgranando uno a uno los pasos y mecanismos mediante los cuales la temperatura modula esa biosíntesis.

Así aclara los bases moleculares de la transmisión de las señales térmicas que llevan a mantener la fluidez de la membrana en las condiciones óptimas modulando la $\Delta 5$ desaturasa. Descubre el factor de transcripción bacteriana Fap R que realiza la regulación global de la biosíntesis de los lípidos de membrana y el sensor de la fluidez de la membrana Des K que controla el decaimiento del regulador con respuesta afin. El Des K funciona como un switch que se activa por fosforilación. Esta sucesión de termosensores de la fluidez de membrana fueron recibidos con gran interés por el mundo científico.

El Dr de Mendoza ha recibido diversos reconocimientos nacionales y extranjeros tales como:

- 1987 – Premio Houssay (CONICET)
- 1983 – The Rockefeller Foundation Fellowship
- 1994 – Beca J. S. Guggenheim
- 1997 – Premio Josefina Prats, Rosario
- 2002-2004 Miembro del Directorial Board de J. Bacteriology
- 2003 – Premio Konex en Ciencia y Tecnología
- 2003 – Premio A. Sordelli de AQA
- 2003 – Conferencia PABMB de la reunión de SBBM
- 2005 – Correspondent member of the Steering Committee de ICBL

A este resumen de la personalidad científica del Dr. Diego de Mendoza debo agregar su carácter cordial, simpatía personal, buena voluntad y llaneza que lo hacen bienvenido en los diversos ambientes y que ahora gozaremos en la Academia con su compañía.

Dejo ahora la palabra en boca de Diego de Mendoza y reitero el placer personal que he tenido en presentarlo y darle la bienvenida en nuestra Academia.

PRESENTACIÓN DEL DR. JORGE E. SOLOMÍN COMO ACADÉMICO TITULAR

Víctor J. Yohai

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Es para mi un gran placer presentar al Dr. Jorge Solomín como miembro titular de esta Academia.

Mi conocimiento del Dr. Solomín se remonta al año 1970, cuando yo era un joven profesor que volvía al país luego de terminar mi tesis en los Estados Unidos y tuve la suerte de ser contratado por el Dto. de Matemática de la Universidad de La Plata. El Dr. Solomín era en ese entonces un brillante estudiante sobre el cual estaban depositadas las miradas de todos los profesores del Dto. de Matemática. Todos ellos sabían que ese estudiante tenía todas las condiciones intelectuales para convertirse en un matemático destacado

Además de su capacidad y dedicación todos apreciábamos otras cualidades en ese estudiante: su simpatía, buen humor, don de gentes y un genuino y marcado interés por todos los aspectos de la cultura.

Hoy, luego de 36 años, podemos concluir que todos nuestros pronósticos fueron acertados. El Dr. Solomín ha realizado una brillante carrera científica en el campo de la matemática que ha tenido un amplio reconocimiento nacional e internacional.

El Dr. Solomín finalizó su tesis doctoral en 1977 bajo la dirección del Dr. Miguel Herrera, en el área de varias variables complejas. El título de su disertación fue "Sobre residuos esenciales y evaluadores asociados a funciones meromorfas".

Hay dos aspectos en el perfil científico del Dr. Solomín que deben destacarse y que son poco frecuentes entre los investigadores matemáticos.

- Su temas de investigación abarcan distintas ramas de la Matemática como: Aplicaciones de Geometría Diferencial a la Física, Aplicaciones de Análisis de Operadores Pseudo Diferenciales a Física Cuántica y Análisis Numérico. En todas estas áreas se ha destacado obteniendo resultados que han tenido amplio reconocimiento.

- Su interés por el trabajo interdisciplinario. En efecto, muchas de sus contribuciones provienen de un trabajo en equipo interactuando con físicos y han sido publicadas en las más prestigiosas revistas de Física.

Entre sus numerosas e importantes contribuciones podemos citar:

- En el campo del Análisis Numérico, el desarrollo y análisis de la convergencia de un método de elementos finitos para el cálculo de vibraciones de sistemas fluido-estructura que no produce modos espurios (Finite element vibration analysis of fluid-solid systems without spurious modes. SIAM Journal in Numerical Analysis 32 (4)1995, p 1280. En colaboración con A. Bermúdez, R. Durán, M. A. Muschietti y R. Rodríguez).

- En el campo de aplicaciones a la Física, la solución mediante la integral funcional de la cromodinámica cuántica en 2 dimensiones (Path integral formulation of two dimensional gauge theories with massless fermions. Nuclear Physics B 185 1981, p 239. En colaboración con R.E. Gamboa Saraví y F. Schaposnik).

Actualmente, el Dr. Solomín trabaja en temas de mecánica geométrica, área que estudia problemas de la mecánica clásica utilizando fuertemente la geometría diferencial.

El Dr. Solomín ha tenido múltiples reconocimientos a su labor científica, entre los que podemos citar.

- Profesor Titular del Dto. de Matemáticas de la Universidad de La Plata.

Presentación realizada el 26 de mayo de 2006.

- Jefe del Departamento de Matemática de la misma universidad.

- Profesor Visitante en la Universidad de Santiago de Compostela, España.

- Investigador principal del CONICET.

- Premio Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en Matemática en el año 1999.

- Presidente de la Unión Matemática Argentina.

También debemos destacar la importante contribución que el Dr. Solomín ha realizado

a la formación de recursos humanos como director de tesis de doctorado.

Hay un aspecto del Dr. Solomín que no ha cambiado desde cuando lo conocí hace 36 años: su mencionada simpatía, buen humor y su interés por todos los aspectos de la cultura, cualidades que con su incorporación a esta Academia tendremos todos nosotros la suerte de disfrutar.

Dr. Jorge Solomín: En nombre de todos los miembros de esta Academia te doy la más calurosa bienvenida.

PRESENTACIÓN DEL DR. GUSTAVO CORACH COMO ACADÉMICO TITULAR

Carlos Segovia Fernández

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El Dr. Gustavo Corach que hoy se incorpora a nuestra Academia, cuya presentación me han encomendado, es un matemático ampliamente conocido en nuestro país y en el exterior por su obra matemática en el área de Análisis Funcional y la Teoría de Operadores.

Nació en Buenos Aires en 1951, es hijo del Dr. Corach, primer director del nuevo Hospital de Clínicas y de la Sra. Cetrángolo. Estudió la carrera de Matemáticas en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires donde obtuvo su título de grado en 1974. En 1979 defendió su Tesis Doctoral en la misma universidad, habiendo sido dirigida ésta por el recientemente fallecido Dr. Ángel Rafael Larotonda, miembro titular de esta Academia y distinguido maestro de muchos tesisas. Terminada su tesis, el Conicet le otorgó una beca externa que desarrolló en la Universidad de París VII entre 1979 y 1981. A su regreso de Francia en 1982 ingresó como Investigador Asistente de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y como Profesor Adjunto en el Departamento de Matemática de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, donde llegó en 1988 a Profesor Titular con D.E. Desde 2002 se desempeña como profesor titular en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires dando una nueva dimensión a su tarea docente. Actualmente y desde 2003 es Investigador Superior de la Carrera del Investigador Científico del CONICET. Formó doctores que actualmente ocupan destacadas posiciones en Universidades nacionales y extranjeras y con los cuales ha publicado numerosos trabajos de investigación. Ha demostrado una gran capacidad para relacionarse con matemá-

ticos de nota como los profesores Horacio Porta, de Urbana, Illinois, USA, Lázaro Recht de Caracas, Venezuela y J.E. Galé, de Zaragoza, España, publicando varios trabajos que relacionan la geometría diferencial y la teoría de operadores que son ampliamente citados y que continuó estudiando con sus alumnos ya convertidos en colaboradores. Todos sus trabajos han sido publicados en revistas de alto prestigio internacional.

Ha dictado conferencias en las Universidades de Chile; de San Marcos en Lima, Perú; Simón Bolívar, Caracas, Venezuela; Central de Venezuela, Caracas, Venezuela; de la República, Montevideo, Uruguay; de Zaragoza, España; Autónoma de Madrid, España; Complutense de Madrid, España; Autónoma de Barcelona, España; de la Rioja, España; de la Laguna, Is. Canarias, España; Academia de Ciencias de Polonia; Universidad Libre de Bruselas, Bélgica; Universidad de Ciencias y Tecnología de Lille, Francia; IMPA de Río de Janeiro, Brasil; de San Pablo, Brasil; Courant Institute, NYU, New York, USA; de Pittsburg, USA; Texas at Austin, USA; de Nice, Francia; Institute for Advanced Studies, Princeton, N.J., USA; Temple, USA; de Los Ángeles, USA; de Illinois at Urbana, Ill., USA; University of Chicago, Chicago, Ill., USA; de Iowa, USA; Politécnico de Torino, Italia y en la mayoría de las universidades de nuestro país.

Durante su carrera y hasta el presente ha tenido una intensa actividad en comisiones asesoras y evaluadoras del CONICET y de Universidades nacionales y de entidades internacionales de promoción de la ciencia.

Es Reviewer del Mathematical Reviews y del Zentralblatt für Mathematik y referee de prestigiosas revistas. Desde 1996 es director del Instituto Argentino de Matemática, más conocido como IAM, donde ha desarrollado una excelente tarea por todos reconocida contribuyendo a su prestigio internacional.

Presentación realizada el 30 de junio de 2006.

Podríamos continuar con esta síntesis de los méritos del Dr. Corach por largo rato, pero preferimos terminar aquí para escuchar su discurso de incorporación que es el objetivo que hoy nos reúne en esta sesión pública de la Academia. Solo deseo agregar que conocí al Dr. Corach siendo él

un alumno de la licenciatura y pude ver en él a un hombre con una fuerte vocación científica y la capacidad y tenacidad que se requiere para ser un investigador de nota. Su incorporación a la Academia nos permite contar con un colaborador del que esperamos mucho y por mucho tiempo.

PRESENTACIÓN DEL DR. JORGE E. ALLENDE COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN SANTIAGO DE CHILE

Eduardo H. Charreau

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

La selección y designación de un nuevo miembro es un acto trascendental, donde se considera su jerarquía científica, el esfuerzo personal, conducta y nobleza de espíritu en cualquier escenario.

Todas las cualidades y merecimientos han sido ya analizados por el Cuerpo y me cabe la distinción de efectuar su presentación.

Es un honor presentar al Dr. Jorge E. Allende un "grande" de las Ciencias Bioquímicas del Continente. La lectura de su currículum, ha sido motivo para renovar mi admiración. Resumirlo es tarea imposible.

Hijo de diplomáticos, nació en Cartago, Costa Rica, en 1934. Se graduó de Bachelor of Science in Chemistry en 1957 in Louisiana State University y de PhD en Bioquímica en 1961 en Yale University.

Su entrenamiento post-doctoral lo realizó en el laboratorio del Premio Nobel de Medicina Fritz Lipmann in The Rockefeller University. Posteriormente, con sendas Becas Guggenheim se especializó en el Laboratorio de Genética Molecular del Premio Nobel Marshall Nirenberg en el NIH y con Gordon Sato en el Departamento de Biología de la Universidad de California en San Diego.

Cubrió la docencia universitaria en todos sus grados y aspectos; siendo actualmente Profesor del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Facultad de Medicina de la Universidad de Chile, del que fue su Director.

Su trayectoria ha impactado en el desarrollo de las Ciencias Biomédicas, participando en el diseño de políticas científicas y manteniendo canales para la cooperación regional e internacional.

Fue el principal impulsor de la Biología Molecular en Latinoamérica, organizando y dirigiendo 20 cursos internacionales en el tema, patrocinados por la International Cell Research Organization (ICRO de UNESCO) y la Organización de Estados Americanos. En esa línea, se reconoce al Dr. Jorge Allende como el creador y principal impulsor de la Red Latinoamericana de Ciencias Biológicas (RELAB), la única red temática que ha sobrevivido hasta nuestros días.

Su permanente preocupación por la educación en las Ciencias lo ha llevado más recientemente a impulsar a nivel internacional el Programa de Educación en Ciencias de IANAS y el correspondiente del Inter. Academy Panel, y a generar en Chile el Proyecto de Educación en Ciencias entre la Academia, la Universidad y el Ministerio de Educación; programa que el próximo año contará con la participación de 160.000 niños en 250 escuelas.

Su participación en Sociedades Científicas y Proyectos para el Desarrollo Científico, tanto a nivel nacional como internacional, refleja su preocupación por el tema. Sólo a modo de resumen de la extensa lista merece citarse que ha sido a nivel nacional Presidente de las Sociedades de Biología y de Bioquímica de Chile:

- Miembro de la Comisión Asesora en Ciencias Exactas y Naturales, Comisión Nacional Chilena de cooperación con UNESCO.

- Miembro del Consejo Científico del Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT)

- Miembro de la Comisión Presidencial para la Educación Superior.

- Presidente de la Academia Chilena de Ciencias del Instituto de Chile

- Presidente del Comité Nacional ICSU - Chile

- Vicepresidente del Consejo Nacional de Investigación Científica en Salud.

Presentación realizada el 28 de julio de 2006.

- Vicerrector de Investigación y Creación de la Universidad de Chile.

A nivel Internacional:

- Vicepresidente del Comité Asesor en Biotecnología (BAC) de UNESCO.

- Miembro del Comité Ejecutivo del Consejo Internacional de Uniones Científicas en representación de las 9 Uniones Mundiales de las Ciencias Biológicas.

- Coordinador Técnico del Programa Regional de Entrenamiento de Postgrado en Ciencias Biológicas PNUD/UNESCO RLA/78/024.

- Presidente de la Asoc. Panamericana de Sociedades de Bioquímica (PAABS).

- Miembro del Consejo General del Consejo Internacional de Uniones Científicas (ICSU) en representación de la Unión Internacional de Bioquímica.

- Miembro de la American Society for Biological Chemistry and Molecular Biology

- Consultor del Director General de UNESCO para el Proyecto Internacional del Genoma Humano.

- Asesor Principal para América Latina del Centro Internacional de Ingeniería Genética y Biotecnología (ICGEB).

- Corresponsal del Comité de Derechos Humanos de la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos.

- Miembro del Comité de Ciencia y Tecnología para América Latina y el Caribe de UNESCO / ORCYT.

- Consultor del Banco Interamericano de Desarrollo para proyectos de Ciencia y Tecnología.

- Presidente del Comité Asesor en Investigaciones en Salud de OPS / OMS.

- Miembro del Capacity Building Panel del International Academy Council.

- Presidente de la Organización Internacional para la Investigación Celular (ICRO).

- Vicepresidente para América Latina y El Caribe de la Academia de Ciencias del tercer Mundo (TWAS).

- Coordinador del Programa de Educación en Ciencias de la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS).

- Coordinador del Programa de Educación en Ciencias del Inter. Academy Panel.

Alrededor de dos centenares de publicaciones coronan su labor científica, donde se destacan por la repercusión internacional sus trabajos sobre la caracterización y propiedades de las aminoacil-tRNA sintetetasas, el rol de los factores de elongación en la síntesis de proteínas y más recientemente el enorme cuerpo científico surgido de sus múltiples estudios sobre las quinasas CK1 y CK2.

Su pasión por la ciencia no concluye en el ámbito académico, como lo demuestra la decisión de nombrar a sus mascotas, un setter y dos doberman con las siglas de los conocidos proto-oncogenes MYC, RAS y SARC. Ha sido editor o es miembro de los Comités Editoriales o revisor de prestigiosas publicaciones en el área biomédica.

Entre los honores recibidos figuran:

- Medalla de la Gran Cruz del Mérito Científico otorgada por el Presidente de Brasil.

- Miembro Extranjero de la Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos.

- Doctorado Honoris Causa de la Universidad de Buenos Aires, Argentina.

- Premio Nacional de Ciencias Naturales de Chile.

- Miembro Extranjero del Instituto de Medicina de la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos.

- Miembro Honorario de la Academia Chilena de Medicina del Instituto de Chile.

- "Scholar-in-Residence" del Fogarty International Center de los Institutos de Salud Pública de los Estados Unidos.

- Miembro de la Academia de Ciencias del Tercer Mundo.

- Miembro de Número de la Academia Chilena de Ciencias del Instituto de Chile.

- Miembro Fundador de la Academia de Ciencias de América Latina.

Sres. académicos, el Dr. Jorge Allende goza de una merecida nombradía que lo posesiona como uno de los notables bioquímicos americanos de nuestro tiempo. Su designación en esta Corporación, es el logro de una elección de vida.

Dr. Jorge E. Allende, estimado amigo, tengo la enorme satisfacción personal de darle la bienvenida a esta Academia.

PRESENTACIÓN DEL DR. JUAN ALBERTO COSTAMAGNA COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN SANTIAGO DE CHILE

Pedro J. Aymonino

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Para mí constituye un placer personal muy grande y especial haber sido designado para presentar al amigo y colega Juan Costamagna, a quien hoy incorporamos como Académico Correspondiente en Santiago de Chile.

Juan Alberto Costamagna nació en Buenos Aires en 1940 y desde hace unos años es ciudadano chileno (naturalizado). Realizó sus estudios universitarios en la UBA, en cuya Facultad de Ciencias Exactas y Naturales obtuvo el título de Licenciado en Química en 1963. En 1970, y con un trabajo de tesis que fuera dirigido por el Dr. Rubén Levitus y que versó sobre complejos de cobalto y níquel con ureas sustituidas, obtuvo el grado de Doctor de la Universidad de Buenos Aires, habiendo debido emigrar previamente a Chile durante los oscuros días de 1966, junto a muchos otros jóvenes colegas de la mencionada Facultad.

Entre 1970 y 1971 realizó estudios de posgrado en el campo de la química de coordinación, en la Case Western Reserve University (Cleveland, Ohio), bajo la supervisión del Prof. Dr. John P. Fackler, retornando luego a Chile, país en el que continuó desarrollando ya toda su actividad académico-científica de allí en adelante.

El Dr. Costamagna inició su actividad docente con cargos de Ayudante Graduado en la UBA a partir de 1963, continuándola en Chile, ya como Profesor, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Técnica del Estado, a partir de 1967. Posteriormente pasó a la Facultad de Ciencia de la misma Universidad (1975-82). A partir de 1972 ocupó también diversos cargos profesoriales en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago de Chile, alcanzando la jerarquía de Profesor Titular en 1985 y la de Profesor Ad-

Honorem a partir de 1997, cargo que sigue ocupando en la actualidad, siendo también Profesor Titular de la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile, desde la misma creación de esa Facultad (1994). También fue invitado, en varias oportunidades, como Profesor Visitante por Universidades y Centros de Investigación de Argentina, Italia y Brasil.

Fue Director del Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Técnica del Estado (1972) y Decano de la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile (2000-2006). Asimismo fue, durante casi 30 años, el representante por Chile en el Comité Organizador de las Conferencias Internacionales de Química de Coordinación, habiendo sido el responsable (*Chairman*) de la organización del 32° de esos Congresos, realizado en Santiago en 1997. Asimismo, tuvo continuada y activa participación en diversos Comités y Comisiones de la Sociedad Chilena de Química y de otros organismos científicos regionales e internacionales, entre otros el Comité Nóbel de Química de la Academia de Ciencias de Suecia (1997-2003). Desde 2003 es también miembro del Comité Editorial del *Journal of Coordination Chemistry*.

Su vasta labor de investigación queda claramente documentada en alrededor de un centenar de publicaciones científicas, así como en presentaciones a un importante número de Congresos nacionales e internacionales. Asimismo, ha publicado capítulos de libros y artículos de revisión, en temas de su especialidad. Sus intereses en la investigación científica abarcan una interesante variedad de temas vinculados a la química de coordinación, tales como la activación de la molécula de CO₂, la síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos, el estudio de las propiedades redox de complejos y diversos tipos de cál-

Presentación realizada el 28 de julio de 2006.

culos apoyados en herramientas de la Química Cuántica, con el objeto de complementar y extender sus trabajos experimentales. Por otra parte, muchas de sus publicaciones científicas han sido citadas frecuentemente en numerosos trabajos de muy alto nivel realizados en prestigiosos laboratorios internacionales.

Durante su carrera científica ha recibido numerosos e importantes apoyos económicos, tanto por parte de organismos chilenos como de agencias internacionales (p.ej. Proyectos ALFA e INCO-CD, ambos de la Comunidad Europea)

Finalmente, es destacable su valioso aporte a la formación de recursos humanos, ya que ha dirigido las tareas de un importante número de becarios, tesis y pasantes y ha mantenido contacto permanente y fluido con nume-

rosos colegas e instituciones chilenas y extranjeras, constituyéndose en una figura reconocida y relevante para el desarrollo de la Química Inorgánica de Chile.

Considero que este, forzosamente, muy breve análisis de sus logros académico-científicos, refleja claramente la calidad y trascendencia de su labor, lo que unido a sus excelentes y magníficas condiciones y dotes personales, redondean claramente el sólido y valioso perfil de nuestro nuevo Académico Correspondiente.

Querido Juan, estamos realmente muy complacidos y felices de tenerte entre nosotros y estamos seguros de que tu participación en las tareas y emprendimientos de nuestra Academia, ahora también la tuya, será sumamente fructífera y valiosa.

SYNTHETIC AZAMACROCYCLES IN THE REDUCTION OF CARBON DIOXIDE: REVIEW AND PERSPECTIVES

Juan C. Canales, Juan Costamagna

Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago, Santiago-40, Chile
e-mail: jcostama@lauca.usach.cl

Abstract

One of the most important objectives of several research groups around the world are related to the synthesis, spectroscopic and electrochemical characterization of coordination compounds of several transition elements with macrocyclic ligands containing four, six or eight nitrogen atoms to be used as catalysts in the electro reduction of carbon dioxide. A revision and a critical discussion on the information related to these coordination compounds as redox-catalysts are presented in this review. In particular, the perspectives for the reduction of carbon dioxide using hemiporphyrzine ligands are presented and discussed.

Key words: Azamacrocycles; Transition metal complexes; Carbon dioxide reduction; Electrochemical methods.

Resumen

Azamacrociclos sintéticos en la reducción de dióxido de carbono: Revisión y perspectivas. Uno de los objetivos más importantes de varios grupos de investigación del mundo se relaciona a la síntesis y caracterización espectroscópica y electroquímica de compuestos de coordinación de diversos metales de transición con ligandos macrocíclicos conteniendo cuatro, seis u ocho átomos de nitrógeno para ser utilizados como catalizadores en la electroreducción de dióxido de carbono. En este artículo se presenta una revisión y discusión crítica relacionada a estos compuestos de coordinación como catalizadores redox. En particular, se presentan y discuten las perspectivas para la reducción de dióxido de carbono utilizando ligandos hemiporfirazínicos.

Palabras clave: Azamacrociclos; Complejos de metales de transición; Reducción de dióxido de carbono; Métodos electroquímicos.

1. Introduction

The conversion of carbon dioxide into organic compounds in order to use them as fuels and in industrial applications has been studied since the last century. Electrochemical methods which are less energy consuming to reduce carbon dioxide to carbon monoxide, formaldehyde, formate, methanol, oxalate, etc, have been developed since the last decade. However, efficient reduction methods in big scale have not been fully designed yet. For these projects to be possible, the necessary technologies for the elimination and transformation of carbon dioxide must be more sophisticated in the future.

On the other hand, due to the fact that carbon dioxide is one of the gases that significantly contribute to the so called "greenhouse effect" and it is mainly produced by more developed societies, several areas of science and technology are involved in the study of solutions [1].

Several studies involving carbon dioxide have been informed during the last years. For example, its reduction on metallic electrodes or in the presence of coordination compounds with macrocyclic ligands, the identification and characterization of products and the mechanisms involved, the use of modified electrodes, among others [2,3].

A revision and a critical discussion on the information related to poly-aza-macrocycles with transition metals as redox-catalysts is presented in this review [4]. Acyclic ligands will not be considered [5].

In particular, hemiporphirazine ligands and complexes will be shown with more detail. This kind of ligand shows some differences compared to phthalocyanines and porphyrines, these differences being related to asymmetric resonances, lower aromatic character, asymmetric coordination site, electronic absorption spectra without Q and Soret bands, among others.

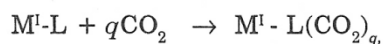
2. Review and perspectives

The transformation of carbon dioxide has been investigated through electrolysis using metallic electrodes and organic and inorganic compounds as mediators [6]. The conversion of carbon dioxide by metallic electrodes in acidic media is known for a long time; it was rather successful because it has been possible to obtain formic acid as the principal product [7,8]. However, the energetic cost is not low, due to the high cathodic potential necessary to apply. An additional problem is to find cathode electrodes which can discriminate the reduction of carbon dioxide to that of water.

Azamacrocycles showing low electronic delocalization. The information related to the electro-catalytic reduction of carbon dioxide by complexes with aliphatic Curtis type azamacrocycles as shown in Figure 1 is extensive [9].

One of the first relevant contributions was presented by Sauvage *et al* [10] some years ago; they found that aqueous solution of the complex $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (see Fig. 1) and using a working electrode of mercury, efficiently assist the transformation of carbon dioxide into carbon monoxide; this process being selective related to the reduction of water [11].

The constant of the complex-carbon dioxide interaction for the equilibrium:



where $\text{M}=\text{Ni}$, Co , $\text{L}=\text{ligands derived from cyclam, Me}_6[14]\text{ane}$, Figure 1, in the presence and absence of water has been evaluated [12-14]. It has been found that the redox response of these complexes follow an electrochemical-chemical, EC, mechanism; which allowed the evaluation of the above mentioned constant. In addition it has been found that the charge transfer from the cobalt atom to de carbon dioxide molecule is a very

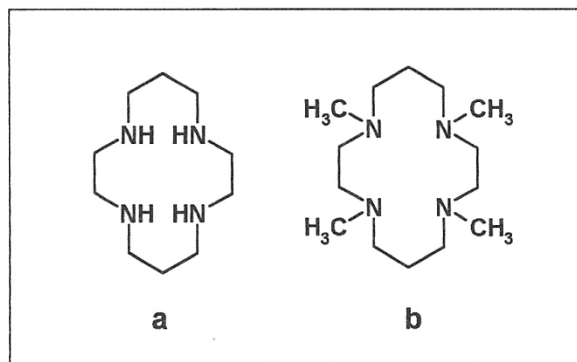


Fig. 1. Azamacrocyclic ligands with low electronic delocalization: a) «cyclam», b) «Me₆[14]ane».

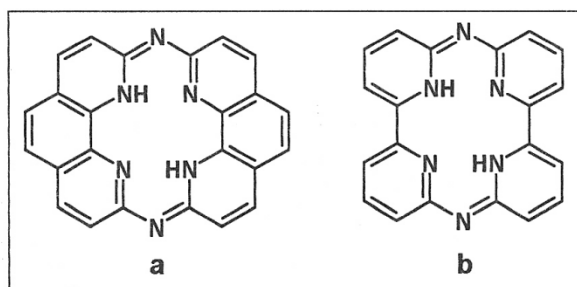


Fig. 2. Hexa-azamacrocyclic ligand with moderate electronic delocalization: a) bis-phenanthroline, b) bis-bipyridine.

important energetic factor that highly contributes to the stabilization of the $\text{M}^{\text{I}}\text{-L}(\text{CO}_2)_q$ adducts [14].

The results obtained in these cases point out the importance not only of the structure of the ligands, the metallic ion, solvent, sweep speed, electrolyte but the material of the working electrodes [10,15].

Azamacrocycles showing moderate electronic delocalization. Bis-phenanthroline and bis-bipyridine hexaazamacrocycles, Figure 2, and complexes with several metals have highly efficient shown catalytic current in the presence of carbon dioxide. The solubility of these complexes in common organic solvents is a limiting factor that has been partially solved by appropriate substitution on the ligands [9, 16-21].

Phthalocyanines and Porphyrines.

The electrocatalysis of carbon dioxide using complexes of several metals with azamacrocyclic ligands which show extensive π electronic delocalization such as phthalocyanines and porphyrines, Figure 3, has been extensively studied during the last decades [22-25].

This kind of complexes are sparingly soluble in most common solvents showing poor

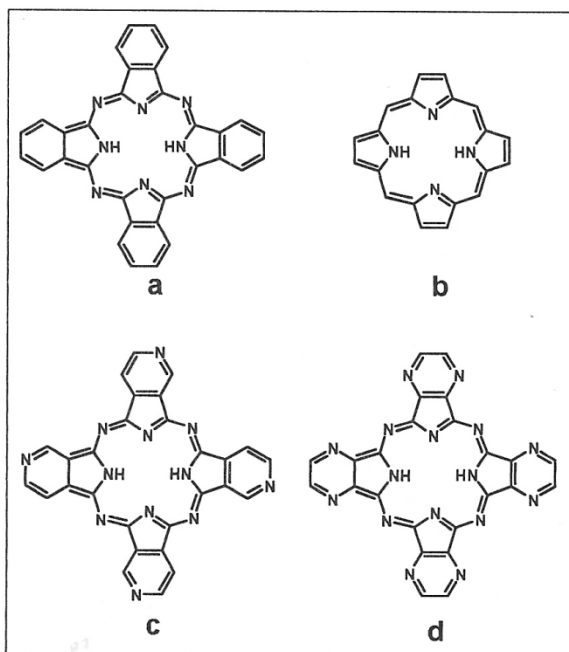


Fig. 3. Azamacrocyclic ligands with an extensive electronic π delocalization: a) phthalocyanine, b) porphyrine, c) pyridino-porphyrazine (one isomer), d) pyrazino-porphyrazine.

catalytic efficiency in homogeneous solutions. Due to this fact it has been necessary to use alternative methodologies to study them as catalysts, namely:

(a) deposit of the complex on the electrode surface and elimination of the solvent;

(b) contact of the electrode with the solution which contains the complex to allow its adsorption;

(c) electro-polymerization of the complex, *ie.*, chemical modification of the surface.

The (c) alternative presents some advantages related to the control of some variables, such as absorptions, potential control, chemical stability of the catalyst, among others. Additionally, it eliminates the diffusion of the catalyst, so making possible to reach a better control of the homogeneity and the magnitude of surface to be covered, among other factors [26-35].

The study of chemical modifications for compounds which contains amino and aminopyridine has generated a new methodology based in the use of electrodes chemically modified by this kind of substituted macrocycles. Figure 4 shows tetraphenylporphyrines covalently bonded to the electrode by pyridines [36,37]. It has been found that these modified electrodes show a high

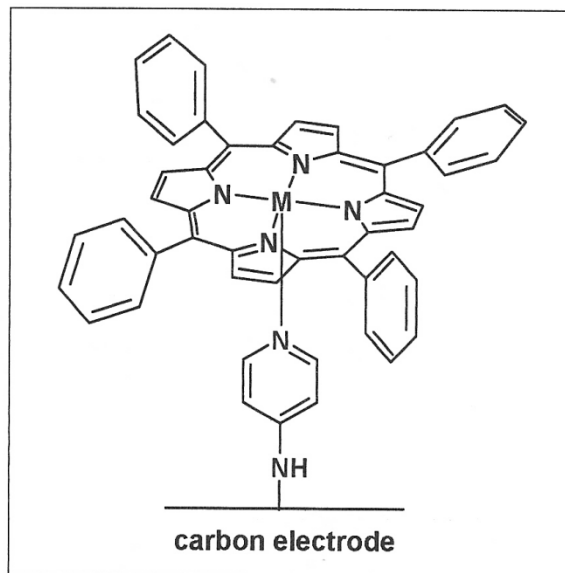


Fig. 4. Tetraphenylporphyrine complex covalently bonded to glassy carbon electrode through substituted pyridine.

efficiency in the reduction of carbon dioxide [38,39].

It has been recently informed that the reduction of carbon dioxide assisted by electropolymerized cobalt(II) tetraaminophthalocyanine mainly lead to the obtention of formic acid; nickel(II) tetraaminophthalocyanine favors the formation of formic acid and formaldehyde, while formaldehyde and hydrogen are obtained when iron(II) derivative of tetraaminophthalocyanine is used [40].

Electro-polymerized cobalt(II) tetraaminotetraphenylporphyrine catalyzes the reduction of carbon dioxide in aqueous media to carbon monoxide and formic acid; hydrogen is also produced [41]. The yield of each product being dependent on the morphology of the polymeric deposits [40,41].

Pyridino and Pyrazino Porphyrines. Pyridino-porphyrines are ligands with highly delocalized π electronic density, Figure 3. Some of their water soluble derivatives are well known [42]; structural isomers have been studied and characterized by common spectroscopies and cyclic voltammetry [43-46]. Complexes with soluble derivatives of these ligands has been recently employed for obtaining conducting electro-polymers [46-49].

Pyrazino porphyrine complexes has been synthesized by Linstead [50], Figure 3. They are species soluble in common organic solvents.

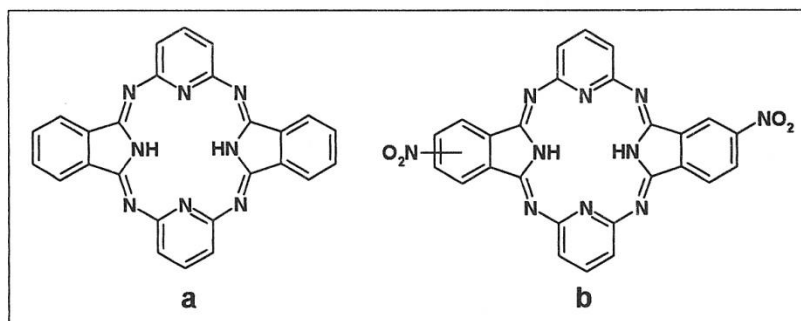


Fig. 5. a) Hemiporphyrazine, HpH₂, (b) di-nitrohemiporphyrazine, (NO₂)₂HpH₂.

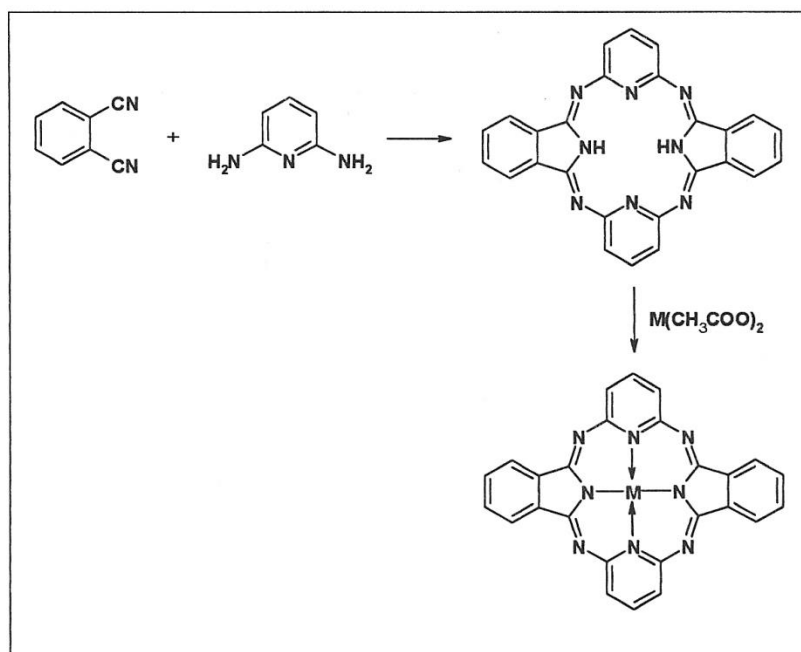


Fig. 6. Scheme of synthesis for hemiporphyrazine, HpH₂, and [M(Hp)], complexes (M = Co, Ni, Cu).

Alkyl, alcoxycarbonyl and thioalkyl substituted derivatives are known [51]. Some of them were characterized by cyclic voltammetry [51,52].

Hemiporphyrazines. Complexes derived from hemiporphyrazines show structures with high π electronic delocalization. However this delocalization is not aromatic as it is in the case of phthalocyanines, porphyrines, pyridinoporphyrazines and pyrazino-porphyrazines. In addition, it presents special coordination properties related to its weak ligand field and ellipsoidal type symmetry of the ligand around the coordination site. These ligands, Figure 5, and complexes with several metals were obtained some

years ago [53,54]. The name *hemi* (in hemiporphyrazine) means that a couple of trans-indol groups characteristic of the phthalocyanines are bridged by pyridine in this case.

These macrocyclic systems has not been extensively studied [55,56]. The reduction of the aromatic character of these ligands has been demonstrated in several structural studies with different metals, namely [Si(Hp)Cl₂] [57], [Ge(Hp){OSi(CH₃)₃}] [58], [Sn(Hp)Cl₂] [59], [Ni(Hp)(C₅H₅N)₂] [60] (Hp = hemiporphyrazine).

The stoichiometry of the complexes depend on the conditions of synthesis: [M(Hp)] or [M(Hp){(HX)_n}] (n=1,2; HX= H₂O, HCl, HBr; M= Ni, Cu, Co, Zn) [61]. The coordination of HX

is stabilized via interaction with the external nitrogen atoms of the ligand in these cases.

It has been also found by measuring magnetic moments that low spin [Co(Hp)] suffers a transition to high spin (4,5 Bohr Magnetons) when a water molecule is axially coordinated. On the other hand, [Ni(Hp)] is diamagnetic while [Ni(Hp)(H₂O)₂] shows a magnetic moment value of 3,0 Bohr Magnetons. Electronic structures of these complexes were interpreted and its main

transitions were assigned by theoretical calculations. The spectra do not show Soret type bands, but other transitions localized in the macrocyclic ligand were found, its position being independent of the metals [62].

In addition, these ligands present a flexible coordination site, which can suffer possible out of plane rhombohedral distortions. It is believed that this fact and the eventual presence of suitable substituents can act as an additional contribution to the stabilization of low oxidations states of the coordinated metals.

Synthesis de Hemiporphyrazines.

Figure 6 shows the reaction Scheme for the general procedure to synthesize HpH₂ ligand and [M(Hp)] (M=Co,Ni,Cu) complexes. An analogous procedure was employed to obtain di-nitro-susbtituted hemiporphyrazine ligand and complexes. Di-amino-substituted complexes were obtained by reduction of nitro-derivatives [63,64].

Perspectives for the Reduction of Carbon Dioxide Using Hemiporphyrazines.

One of the most important objectives of our research group have been related to the synthesis, spectroscopic and electrochemical characterization of coordination compounds of nickel(II), cobalt(II) and copper(II) with azamacrocyclic ligands derived from bypyridines and phenanthrolines as catalyst in the electro reduction of carbon dioxide. Nickel(II) complexes have shown the better response [16-21].

Figure 7 shows cyclic voltammetry results for [Ni{(NO)₂Hp}], where the reduction process for the imino nitrogen atoms are observed at ca. -0.74 V (vs SCE). Metal and azomethine

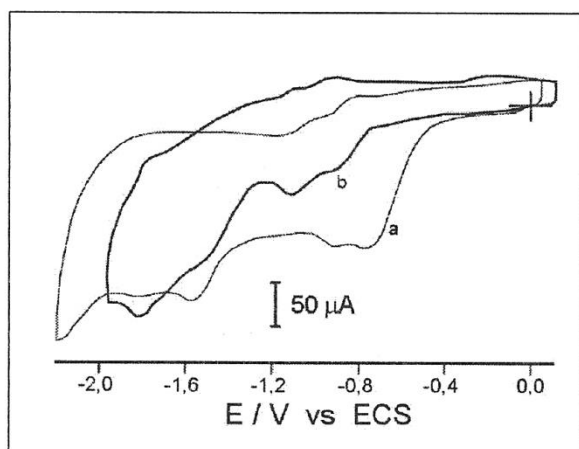


Fig. 7. Cyclic Voltammograms in nitrogen atmosphere for, (a) the ligand (NO₂)₂HpH₂ and, (b) the complex [Ni(NO₂)₂Hp]. Concentrations, 1x10⁻⁴ M. in N,N'-dimethyformamide; electrolyte, 1x10⁻² M tetraethylammonium perchlorate; electrode glassy carbon; sweep speed, 200 mVs⁻¹.

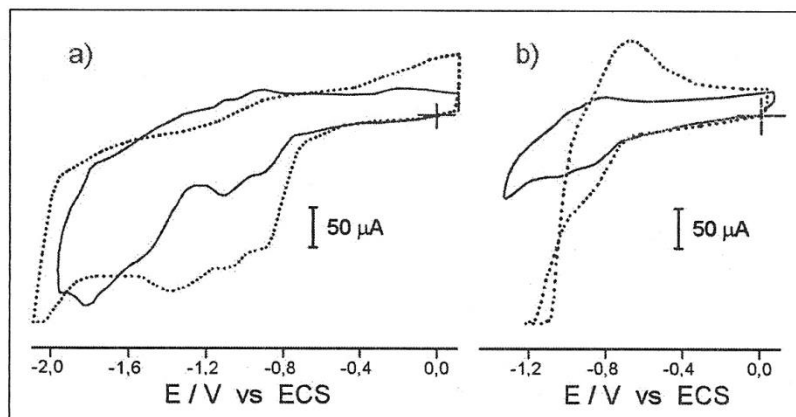


Fig. 8. Cyclic Voltammograms for [Ni(NO₂)₂Hp] in N₂ (—) and CO₂ (.....). a) glassy carbon electrode; b) platinum electrode. Concentrations: 1x10⁻⁴ M. in N,N'-dimethyformamide; electrolyte, 1x10⁻² M tetraethylammonium perchlorate; electrode glassy carbon; sweep speed, 200 mVs⁻¹.

nitrogen atoms reduction processes also appear in a region around -0.92 V. Analogous results were obtained for nickel(II), copper(II) and cobalt(II) complexes with unsubstituted (and methyl substituted) hemiporphyrines [65,66].

These electrochemical results and other characteristics already mentioned, such as the high π electronic delocalization, although not aromatic, some special coordination properties with small molecules, due to its coordination site, the easy control of stoichiometry of some complexes, which facilitates low oxidation states on the metal, lead to the conclusion that these complexes can be potentially useful in assisting the electrocatalytic reduction of carbon dioxide [65,66] in organic and aqueous solvents, in homogeneous phase or in heterogeneous phases such as modified electrodes. Some complexes with aminosubstituted hemiporphyrine ligands could be suitable materials to obtain autoassembled monolayers in highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surfaces, covalently bonded: HOPG-NH-Complex-NH₂ [40].

Figure 8 shows some results on the electrocatalytic reduction of carbon dioxide in platinum and carbon electrodes using [Ni(NO₂)₂Hp] as catalyst in N-N'-dimethylformamide. The catalytic effect is greater in platinum than in carbon. Studies are in progress [63,64].

Acknowledgements

JC thanks Fondecyt, CONICYT, Project # 1060030 and Dicyt, USACH, Project # 2070727 for financial assistance. JCC thanks Mecosup-CONICYT fellowship.

References

- [1] A. Behr, en: *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, New York, 1988.
- [2] J. Costamagna, M. Isaacs, M.J. Aguirre, G. Ramírez and I. Azocar, en *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, Ch. 5, J. Zagal, F. Bedioui and J.P. Dodelet (Editores), Springer, New York, 2006.
- [3] T. Nyokong, en *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, Ch. 7, J. Zagal, F. Bedioui and J.P. Dodelet (Editores), «N₄-Macrocyclic Metal Complexes», Springer, New York, 2006.
- [4] D. Chartree and L.F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.* 216, 249 (2001).
- [5] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* 373, 185 (1999).
- [6] B.P. Sullivan, *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [7] K.S. Udupa, G.S. Subramanian and H.V.K. Udupa, *Electrochim. Acta* 6, 1593 (1971).
- [8] P.G. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan and M. Steinberg, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1329 (1977).
- [9] J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhira, M. Campos-Vallette, J. Canales, J. Vargas and M.J. Aguirre, *Coord. Chem. Rev.* 196, 125 (2000).
- [10] C.M. Beley, J-P. Collin, R. Ruppert and J-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1315.
- [11] G.B. Balazs and F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 332, 325 (1992).
- [12] M.H. Schmidt, G.M. Miskelly and N.S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 3420 (1990).
- [13] D.J. Pearce and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 197, 317 (1986).
- [14] E. Fujita, C. Creutz, N. Sutin and D. Szalda, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 343 (1991).
- [15] M. Fujihira, Y. Hirata and K. Suga, *J. Electroanal. Chem.* 292, 199 (1990).
- [16] J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales and J. Vargas, *Coord. Chem. Rev.* 148, 221 (1996).
- [17] J. Canales, J. Ramirez, G. Estiu and J. Costamagna, *Polyhedron*, 19, 2373 (2000).
- [18] M. Isaacs, J. Canales, M. Aguirre, G. Estiu, F. Caruso, G. Ferraudi and J. Costamagna, *Inorg. Chim. Acta* 339, 224 (2002).
- [19] M. Isaacs, J. C. Canales, A. Riquelme, M. Luceiro, M. J. Aguirre and J. Costamagna, *J. Coord. Chem.* 56, 1193 (2003).
- [20] G. Estiu, J. Canales, J. Ramirez and J. Costamagna, *J. Coord. Chem.* 54, 193 (2001).
- [21] G. Ferraudi, J. Canales, B. Kharissov, J. Costamagna, J.H. Zagal, G. Cardenas-Jirón and M. Páez, *J. Coord. Chem.* 58, 89 (2005).
- [22] J.P. Collin and J.P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* 93, 245 (1989).
- [23] S. Kapusta and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 131, 1511 (1984).
- [24] M. Meshitsuka, M. Ichicawa and K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974)158.
- [25] C.M. Lieber and N.S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5033 (1984).
- [26] P.A. Christensen, A. Hamnett and A.V.G. Muir, *J. Electroanal. Chem.* 241, 361 (1988).
- [27] N. Furuya and K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.* 271, 181 (1989).
- [28] R. Eggins, J.T.S. Irvine and J. Grimshaw, *J. Electroanal. Chem.* 266, 125 (1989).
- [29] T. Magdesieva, I. Zhukov, D. Kravchuk, O. Smenikhin, L. Tomilova and K. Butin, *Russ. Chem. Bull. Internat. Edit.* 51, 9805 (2002).
- [30] B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmont and M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1757 (1990).
- [31] R. Deinhammer, M. Ho, J. Anderegg and M. Porter, *Langmuir* 10, 1306 (1994).
- [32] N. Alpatova, E. Ovsyannikova, L. Tomilova, O. Korenchenko and Y. Kondrashov, *Russ. J. Electrochem.* 37, 1012 (2001).
- [33] H. Li and T. Guarr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 832.
- [34] A. Torre, F. Bedioui, and S. Gutiérrez, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 43, 375 (1998).
- [35] J. Wang, *Anal. Lett.* 29, 1575 (1996).
- [36] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazuzaka and M. Enyo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 156.
- [37] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazuzaka and M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.* 318, 309 (1991).

- [38] H. Tanaka and A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.* 437, 29 (1997).
- [39] A. Donwald, *Electroanal.* 12, 1085 (2000).
- [40] M. Isaacs, F. Armijo, G. Ramirez, E. Trollund, S. Biaggio, J. Costamagna and M. Aguirre, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 229, 249 (2005).
- [41] M. Riquelme, M. Isaacs, M. Lucero, E. Trolund and M. Aguirre, *J. Chil. Chem. Soc.* 8, 2 (2003).
- [42] T. Smith, J. Livornes, H. Taylor, J. Pilbrow and G. Sinclair, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1983)1391.
- [43] D. Wöhrle, J. Gitzel, I. Ocurra and S. Aono, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1985) 1171.
- [44] N. Nonomura, N. Kobayashi and T. Tomura, *J. Porph. Phthal.* 4, 538 (2000).
- [45] M. Secota, T. Nyokong, *J. Porph. Phthal.* 3, 477 (1999).
- [46] P. Janda, J. Wabel, L. Dunsch and A.B.P. Lever, *Anal. Chem.* 68, 960 (1996).
- [47] A.B.P. Lever, P. Janda and Y. Tse, U.S. Patent (1994) 5, 342, 490.
- [48] S. Trévin, F. Bedioui and J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.* 408, 261 (1996).
- [49] A. Torre, F. Bedioui and S. Gutiérrez, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 43, 375 (1998).
- [50] P. Barrett, C. Dent and R. Linstead, *J. Chem. Soc.* (1936) 1719.
- [51] J. Kleinwacter, L. Subramanian and M. Hanack, *J. Porph. Phthal.* 4, 498 (2000).
- [52] C. Bergami, M. Donzello, F. Monacelli, C. Ercolani and K. Kadish, *Inorg. Chem.* 44, 9862 (2005).
- [53] J. Elvidge and R. Linstead, *J. Chem. Soc.* (1952) 5008.
- [54] J. B. Campbell, U.S. Patent 2, 765, 308 (1956).
- [55] S. Peng, Y. Wang, T. Ho, I. Chang, C. Tang and C. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* 33, 13 (1986); S. Peng, Y. Wang, C. Chen, J. Lee and D. Liaw, *Ibid.*, 33, 23 (1986).
- [56] L. Honeybourne and P. Burchill, *Inorg. Synth.* 18, 47 (1978).
- [57] M. Lowery, A. Starshak, J. Espósito, P. Krueger and M. Kenney, *Inorg. Chem.* 4, 128 (1965).
- [58] J. Espósito, L. Sutton and M. Kenney, *Inorg. Chem.* 6, 1116 (1967).
- [59] L. Sutton and M. Kenney, *Inorg. Chem.* 6, 1869 (1967).
- [60] E. Agostinelli, D. Atanasio, I. Collamati and V. Fares, *Inorg. Chem.* 23, 1162 (1984).
- [61] D. Atanasio, I. Collamati and E. Cervuna, *Inorg. Chem.* 22, 3281 (1983).
- [62] M. Bosa, E. Cervone, C. Garzillo and A. Peluso, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 390, 101 (1997).
- [63] J. Canales, J. Costamagna, J. Zagal, W. Dehaen and W. DeBorggraeve, *Chilean Chem. Soc. Meeting* 27, QI386 (2007).
- [64] J. Canales and J. Costamagna, to be published elsewhere.
- [65] D. Geiger and R. Schmidt, *Inorg. Chim. Acta* 179, 203 (1992).
- [66] C. Birch and R. Iwamoto, *Inorg. Chem.* 12, 66 (1973).

Manuscrito recibido el 26 de diciembre de 2007.

Aceptado el 6 de febrero de 2008.

PRESENTACIÓN DEL DR. EDUARDO LISSI GERVASO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN SANTIAGO DE CHILE

Norma Sbarbati Nudelman

Académica Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Es para mí un placer personal muy grande y significativo poder presentar hoy al Dr. Lissi, quien en este acto se incorporará a nuestra Corporación como Académico Correspondiente en Santiago de Chile, junto a otros dos brillantes colegas, que acaban de ser incorporados.

El Dr. Eduardo Alejandro Lissi Gervaso nació en la ciudad de Buenos Aires en 1936, realizando sus estudios secundarios en el Colegio Nacional Nicolás Avellaneda y los universitarios en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, donde en 1959 obtuvo el título de Licenciado en Química. Seguidamente se trasladó al exterior con una beca de la UNESCO, para completar allí su formación, recibiendo en 1963 el *PhD* de la Universidad de Gales, bajo la dirección del Profesor Trotman-Dickenson.

Había compartido su estadía en Gales con otro argentino, Juan Grotewold, y ambos tenían la idea de formar un grupo de Cinética Química a su regreso al país. Al volver a Buenos Aires, los esperaban algunos jóvenes brillantes deseosos de formarse con ellos, Silvia Braslavsky, Miguel Neuman, Carlos Previtali y Alberto Villa, entre otros. En los comienzos de su reinstalación, y aprovechando la formación adquirida en el exterior, empezó trabajando en los efectos de la presión sobre la velocidad de reacción entre radicales libres. Pasó, rápidamente, a trabajar con compuestos de boro, iniciando una nueva línea de investigación, estudiando reacciones de desplazamiento de grupos alquilo en trialkylboranos por radicales y otras especies excitadas. Este primer período de trabajos fue sumamente fructífero pero, desafortunadamente, se vio truncado por los conocidos hechos de 1966, a raíz de los cuales emigró a Chile.

En el país trasandino, junto con Grotewold y otra gente de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, que había emigrado con ellos, y al que se unieron bien pronto Elsa Abuín y Tito Scaiano, comenzaron a montar un Laboratorio de Cinética y Fotoquímica en la entonces Universidad Técnica del Estado (hoy Universidad de Santiago de Chile, USACH), laboratorio que sigue perdurando hasta el presente.

Allí continuaron desarrollando las líneas de trabajo iniciadas en la UBA, ampliándolas rápidamente, empezando a trabajar en el estudio de reacciones en solución, particularmente en procesos de polimerización vinílica. Asimismo, y aprovechando también experiencias anteriores, empiezan a utilizar compuestos de boro como iniciadores de procesos de polimerización.

En 1970 realiza una estadía de seis meses en la Universidad de Pennsylvania, con el Dr. Julian Heicklen, iniciando estudios de contaminación atmosférica y realizando luego extensos estudios sobre la fotoquímica del ozono. Estos estudios, en el campo de la química atmosférica, siguen siendo una de sus actuales, y más activas, líneas de investigación. Al regresar a Chile comenzó a trabajar también en reacciones radicalarias de interés atmosférico y en la fotoquímica de cetonas alifáticas. Sus resultados en este campo constituyen hasta hoy los estudios más completos y profundos de la fotoquímica de este tipo de cromóforos. Y a partir de esos resultados comienza a evaluar su potencialidad como iniciadores de polimerización, generando una línea de trabajos que también continúa activa hasta el día de hoy.

En el campo de la fotoquímica de compuestos carbonílicos colabora frecuentemente con el grupo de Tito Scaiano (Canadá) mientras que en otra línea, sobre el estudio de propiedades fisicoquímicas de sistemas organizados, mantie-

Presentación realizada el 28 de julio de 2006.

ne una estrecha colaboración con colegas brasileros y con la Dra. J.J. Chesa de Silber (Universidad Nacional de Río Cuarto).

Más recientemente, ha desarrollado una línea de trabajos sobre reacciones radicalarias en sistemas biológicos y de luminiscencia asociada a este tipo de procesos. También en esta temática mantiene sólidos vínculos con colegas argentinos, particularmente con el Dr. Alberto Boveris y la Dra. Susana Llesuy, de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la UBA. En el campo de la bioluminiscencia ha realizado también trabajos en colaboración con la Dra. Ríos de Molina de la UBA.

Actualmente se desempeña como Profesor Titular en la Facultad de Ciencia de la USACH y en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de Chile. También ha sido Profesor Visitante en el National Research Council de Canadá, la Pennsylvania State University, la Universidad de San Pablo, la Universidad de La Habana, la Universidad de la República de Montevideo y el IVIC de Caracas.

Ha publicado más de 400 trabajos científicos originales, la mayoría de ellos en revistas del más alto nivel e impacto, y también es autor de tres libros y varios capítulos de libros. Sus trabajos sobre la química del oxígeno singlete han quedado excelentemente resumidos en un impor-

tante artículo de revisión, publicado en *Chemical Reviews*, en 1993, mientras que sus trabajos pioneros en el área de la fotoquímica de sistemas microagregados, se condensan en otro artículo de revisión publicado en 2004, conjuntamente con el Profesor F. Quina de la Universidad de San Pablo, en *Accounts of Chemical Research*.

A lo largo de su extensa y fructífera carrera ha recibido algunas distinciones muy importantes, siendo Miembro Correspondiente de la Academia Chilena de Ciencias, Miembro de la Academia Latinoamericana de Ciencias, Miembro Correspondiente de la Academia Brasileira de Ciencias, Fellow de la Oxygen Society y Fellow de la Interamerican Photochemical Society, entre otras.

Ha dirigido hasta el presente 16 Tesis de Doctorado y 5 de Magíster, así como más de un medio centenar de Tesis de Pregrado.

Este breve resumen de su actividad y de su calidad científica y profesional, define claramente su sólido perfil académico, al que se debe agregar su calidad humana y hombría de bien.

Estimado Eduardo: Es un gran placer darle la bienvenida a nuestra Academia y estamos muy felices de tenerte aquí entre nosotros y además estamos seguros de que tu participación en nuestras actividades será muy importante y valiosa.

PRESENTACIÓN DEL DR. EDUARDO GLANDT COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN PHILADELPHIA, ESTADOS UNIDOS

Raúl A. Lopardo

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Constituye para mí un placer personal muy grande haber sido designado por el Plenario de esta Academia para realizar la presentación del Doctor Ing. Eduardo Glandt, quien hoy se incorpora como Académico Correspondiente en Pennsylvania, Estados Unidos de Norteamérica.

Eduardo Glandt realizó sus estudios universitarios en la Facultad de Ingeniería de la UBA, graduándose de Ingeniero Químico en 1968. En esa misma Facultad inició su actividad docente en 1969, alcanzando la categoría de Profesor Adjunto en 1972. Asimismo, entre 1967 y 1973 integró el grupo de investigadores del INTI. En 1973 se trasladó a los Estados Unidos, para realizar su doctorado en la Universidad de Pennsylvania, meta que logró concretar en 1977. Y a partir de ese momento quedó sólida y definitivamente unido a esa institución.

En la actualidad, y desde 1999, se desempeña como Decano de la Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Pennsylvania, siendo además *Robert D. Bent Professor* de Ingeniería Química y Biomolecular. A lo largo de su carrera académica había ocupado previamente diversos otros cargos en esa misma Universidad.

Eduardo Glandt fue uno de los primeros en aplicar los modernos métodos de la mecánica estadística a la solución de problemas prácticos en el campo de la Ingeniería Química. Y, en este contexto, es considerado como un importante pionero a nivel internacional. En sus trabajos exploró, fundamentalmente, la termodinámica de fluidos, de fluidos dispersos y de procesos de adsorción, así como el comportamiento de fluidos en medios porosos y desordenados. Asimismo, ha

hecho contribuciones importantes en el campo de las teorías de percolación y en la simulación molecular de equilibrios de fase. Recientemente, ha iniciado también actividades para el desarrollo de investigaciones en el atractivo campo de la Nanotecnología.

Ha recibido una importante cantidad de premios y distinciones y, desde 1996, es miembro de la Academia Nacional de Ingeniería de los Estados Unidos. Este año, en el que festeja su 60 cumpleaños, la American Chemical Society lo ha honrado con la edición de un número especial de su importante publicación *Industrial & Engineering Chemistry Research* en su homenaje, lo que enfatiza claramente su preeminente posición actual en el campo de la ciencia y la tecnología.

Su vasta labor creativa queda claramente documentada en alrededor de un centenar de publicaciones científicas, así como a través de sus presentaciones en innumerables conferencias y en un importante número de Congresos nacionales e internacionales.

También es destacable su valioso aporte a la formación de recursos humanos ya que ha dirigido las tareas de un importante número de becarios y tesis, a los cuales ha logrado transmitir su entusiasmo creador y su inquieta búsqueda de nuevos horizontes y perspectivas.

Eduardo Glandt es además un gran admirador de las artes, un lector ávido y un expositor ameno y entusiasta, lo que unido a sus excelentes cualidades personales y humanas lo transforman en una figura de características excepcionales.

Estimado Dr. Glandt, estamos muy honrados y felices de incorporarlo a nuestra Academia y estamos seguros de que su participación en ella será sumamente valiosa y fructífera.

Presentación realizada el 25 de agosto de 2006.

PRESENTACIÓN DEL DR. CHINTAMANI N. R. RAO COMO ACADÉMICO HONORARIO

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El día 2 de setiembre de 2006 participé en representación de la ANCEF N en la 9ª. Asamblea General de la TWNSO (*Third World Network of Scientific Organizations*), llevada a cabo en Angra dos Reis (Brasil), y en el inicio de esa reunión tuve la oportunidad de entregar al Dr. Chintamani N. R. Rao el Diploma que lo acredita como miembro honorario de nuestra Academia, posición para la que había sido electo por el plenario académico durante el año anterior. Parece pues, oportuno, presentar una breve semblanza de nuestro nuevo Académico.

El Prof. Rao es una de las figuras más trascendentes e importantes dentro del panorama de la Ciencia actual, siendo uno de los investigadores más originales y productivos y cuya actividad abarca una gran variedad de áreas dentro de la Química, la Física y aún de la Tecnología.

Su labor creativa se centra, esencialmente, en la Química del Estado Sólido y la Ciencia de Materiales, abarcando tanto los aspectos preparativos como todas las metodologías modernas de caracterización, y sus estudios incluyen desde los óxidos binarios sencillos hasta los polioxometalatos más complejos, extendiéndose más recientemente también a los nuevos cerámicos superconductores de alta T_c , a los fullerenos y a los nanomateriales. En realidad, se lo considera como uno de los pioneros en el campo de la moderna Ciencia de Materiales, en el que ha establecido pautas y rutas de síntesis y caracterización, mundialmente reconocidas y aceptadas.

Y más importante aún, se ha dicho reiteradamente que Rao es un científico que ha logrado una visión global de la Ciencia y en particular, que para seguir creciendo los países en desarrollo necesitarían cientos de científicos poseyendo su capacidad, integridad, inteligencia, determinación y pasión. Y, también en este con-

texto, su labor ha sido realmente magnífica, valiosa y continuada ya que fue uno de los miembros fundadores de la TWAS y desde ese momento luchó incansablemente por el mejoramiento de la Ciencia y Tecnología de los países en desarrollo, tarea en la que continuó inquebrantablemente, incluso desde su posición de Presidente de esa Organización, la que ocupó hasta hace muy pocos meses.

Chintamani Nagesa Ramachandra Rao nació en Basavanagudi/Bangalore, el 30 de junio de 1934. Luego de pasar por diversas instituciones educativas finalmente, en 1951, obtuvo su Bachillerato en Ciencias en el Colegio Central de Bangalore y al poco tiempo inició sus estudios de Química en la Banaras Hindu University, especializándose en Fisicoquímica pero adquiriendo simultáneamente una vasta y amplia formación en otras áreas de esta disciplina y obteniendo el grado de *Master of Science* en 1953.

Inmediatamente inició su trabajo de Tesis Doctoral en el recientemente fundado Indian Institute of Science, en Kharagpur, trabajando bajo la dirección de M.V.C. Sastri. Pero, al poco tiempo decidió continuar su formación en el exterior, en búsqueda de nuevos rumbos y perspectivas, consiguiendo ser admitido en Purdue University, en los EEUU de NA. Allí inició un trabajo en temas de fisicoquímica orgánica bajo la supervisión de Eugene Lieber, quien le sugirió dedicarse a la espectroscopia, y rápidamente tomó también contacto con grupos de investigación de otras universidades, lo que le permitió ampliar en poco tiempo su panorama y su campo de acción. Fue así que, junto a las actividades directamente relacionadas con su Tesis, comenzó a desarrollar otros trabajos en forma personal. Y así, algunos de esos trabajos, en tópicos diferentes a los de su Tesis, y que logró publicar, fueron considerados como adecuados para obtener su *Ph. D.* al cabo

de sólo dos años y nueve meses de labor en los Estados Unidos. Durante su estadía en Purdue trabajó intensamente en una gran variedad de temas y tomó una gran diversidad de cursos no sólo de Química, sino también de Matemática y Física. Y al finalizar con su trabajo de Tesis comenzó a dedicarse a la Química del Estado Sólido, uno de los temas centrales de toda su actividad futura y al que continuó fuertemente ligado durante el resto de su actividad académico-científica.

En 1958 inició una estadía post-doctoral en Berkeley, trabajando bajo la supervisión de K.S. Pitzer, con quien profundizó sus conocimientos en espectroscopia e inició su formación en varias otras áreas. Sin embargo, y a pesar de las numerosas ofertas y posibilidades que se le abrieron rápidamente en los Estados Unidos, hacia fines de 1959 decidió regresar a India, con la firme idea de aportar todo lo aprendido y todas sus ideas y entusiasmo en beneficio de su país.

Con muchas dificultades comenzó a formar su propio grupo de trabajo en el Indian Institute of Science, donde se desempeñaba como Profesor. Y ya en 1960 publicó su primer libro, sobre espectroscopia de UV-visible, que alcanzó rápida difusión internacional y fue traducido a varios idiomas. A este libro, siguió bien pronto otro, sobre espectroscopia de infrarrojo. Luego de estos importantes trabajos, Rao estuvo otra vez, durante varios meses, en los Estados Unidos y en 1963 se trasladó, como Profesor Asociado, al Indian Institute of Technology de Kanpur. Allí comenzó nuevamente una dura tarea en búsqueda de excelencia científica y académica y empezó a trabajar también en programas para el mejoramiento de la enseñanza, y con sólo 29 años fue nombrado Jefe de Departamento, comenzando de inmediato una trascendente reorganización académica del mismo. Al poco tiempo logró organizar el primer programa en Ciencia de Materiales de su país, consiguiendo asimismo un importante reequipamiento del Instituto, con la ayuda de colegas y amigos americanos. Toda esta intensa e incansable actividad se vio prontamente reconocida, a nivel nacional con su designación como miembro de la Academia de Ciencias de la India en 1965 y en el plano internacional con el otorgamiento de la *Marlow Medal* de la Faraday Society de Inglaterra, en 1967, como investigador joven por sus importantes aportes al campo de la Fisicoquímica.

Hasta 1976 Rao permaneció en Kanpur y ese año, luego de su regreso de un nuevo viaje a los EEUU, fue invitado a trasladarse a Bangalore para incorporarse al Indian Institute of Science donde se le encomendó la organización de un nuevo Departamento al que denominó Solid State and

Structural Chemistry Unit, cuya dirección ejerció entre 1977 y 1984 y que bien pronto se transformó en uno de los centros líderes a nivel mundial en el campo de la Ciencia de Materiales y que es la institución con la que corrientemente queda asociado el nombre y la figura de Rao. Finalmente, entre 1984 y 1994, ocupó el cargo de Director del Indian Institute of Science y a partir de ese año, retirado oficialmente, sigue ocupando el cargo de Profesor Honorario del mismo y dedicado todavía muy activamente a las labores de investigación.

Por otro lado, Rao ocupó también otras importantes posiciones a nivel nacional e internacional y fue, en su país, una de las figuras claves asociadas al desarrollo científico-tecnológico del siglo XX. Así, fue el fundador y primer presidente de la Chemical Research Society of India (1998) así como de la Materials Research Society of India (1989), fue también presidente de Indian National Science Academy (1985-86), de la Indian Academy of Sciences (1989-91) y de la IUPAC (1985-87). Asimismo, fue miembro del Comité Nacional de Ciencia y Tecnología (1971-74) y del Comité Asesor en Ciencia del gabinete gubernamental indio (1978-84), representando oficialmente a su país ante las Naciones Unidas y en otros organismos internacionales.

Su continuada y fructífera actividad creadora, que ha recibido un importante y continuado reconocimiento a nivel nacional e internacional, ha dado lugar a más de 1300 publicaciones científicas, así como a 37 libros. También ha sido y es miembro de Comités Editoriales de una veintena de publicaciones internacionales del más alto nivel como *Chemical Physics*, *Chemical Physics Letters*, *Journal of Solid State Chemistry*, *Solid State Communications*, *Journal of Molecular Structure*, *Materials Research Bulletin*, *Catalysis Letters*, *Dalton Transactions*, entre otras.

Como parte fundamental de su labor ha contribuido también de manera importante a la formación de recursos humanos, habiendo dirigido más de 100 trabajos de Tesis Doctoral. Asimismo, merece enfatizarse muy especialmente la cantidad de proyectos cooperativos con distinguidos colegas de diversos países del Mundo, que ha logrado concretar y que han enriquecido notablemente su producción. La mención de sólo algunos de esos colegas (J.S. Anderson, P. Attfield, A.K. Cheetham, J.R. Ferraro, G. Ferey, J.B. Goodenough, J.M. Honig, N.F. Mott, B. Raveau, J.M. Thomas) muestra de inmediato la variedad de los temas abordados y la internacionalmente reconocida calidad de sus asociados.

Ha sido galardonado con una importante cantidad de premios y distinciones nacionales e internacionales, entre ellas la ya mencionada

Marlow Medal de la Faraday Society (1967), el *Raman Award* (1975), la *Heyrosky Gold Medal* de la Academia de Ciencias de Checoslovaquia (1989), y la *Albert Einstein Gold Medal* de la UNESCO (1996). También es Commander of the Order of the Lion (Senegal, 1999), Officier de L'Ordre des Palmes Académiques (Francia, 2002), ha recibido la Gran Cruz de la Orden al Mérito Científico y es Comandante de la Orden de Rio Branco, ambos de la Presidencia del Brasil (2002), y el Gauss Professorship, de la Academia de Ciencias de Göttingen (2003).

También ha recibido Doctorados Honorarios de 33 Universidades, en muchas de las cuales también se desempeñó como Profesor Visitante o Profesor Honorario Invitado, y es Miembro Titular o Correspondiente de 23 Academias de Ciencias, entre ellas la Royal Society, la Pontificia

Academia de Ciencias, la American Philosophical Society, la Academia Europea, la Academia de Ciencias de Africa, la Academia de Ciencias del Caribe y las Academias de Ciencia de Rusia, Polonia, Checoslovaquia, Eslovenia, Serbia, Corea, España, Japón, Brasil y Canadá.

Este breve pero impresionante resumen de su carrera y su personalidad nos muestra una figura académica realmente notable, de dimensiones colosales y con logros de una trascendencia significativa para la Ciencia toda. Por otra parte, su figura y su incansable actividad constituyen un modelo impresionante para la Ciencia y la Educación de los países en desarrollo.

Por todas estas razones, nuestra Academia se siente enormemente orgullosa y satisfecha de haber podido incorporar al Dr. Rao como Académico Honorario.

PRESENTACIÓN DEL DR. BERNT KREBS COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN MÜNSTER, ALEMANIA

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Se incorpora hoy a nuestra Academia, como Académico Correspondiente en Münster, Alemania, el Profesor Dr. Bernt Krebs y agradezco a los colegas académicos el haberme designado para hacer su presentación, situación que constituye para mí un enorme placer personal. Ya que más allá de que la recepción de un nuevo miembro de la Academia siempre es un acto emotivo, gratificante y trascendente pues permite poner de relieve los logros y méritos personales y científicos de nuestro nuevo colega, en este caso particular debo agregar que conozco al Profesor Krebs desde hace más de 35 años. En efecto, cuando en 1968 llegué al Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Göttingen, para iniciar mi formación posdoctoral, el Dr. Krebs acababa de finalizar su habilitación docente y estaba comenzando a formar su grupo de trabajo, con intereses y problemáticas muy próximas a las que se desarrollaban en el grupo al cual yo me había incorporado, lo que me permitió tener un contacto permanente y muy fluido con el Dr. Krebs a lo largo de toda mi estadía en ese Instituto. Y desde esa época siempre he podido mantenerme en contacto con él y con varios de sus colaboradores, y seguir muy de cerca sus interesantes e importantes logros y éxitos científicos.

Los logros científicos del Profesor Krebs lo han ubicado como uno de los líderes internacionales en los campos de la Química Inorgánica, la Química Bioinorgánica y la Química Estructural, mostrando una notable diversidad de ideas y una trascendente creatividad en diferentes áreas de la Ciencia actual. Ya en los comienzos de su carrera, iniciada con una Tesis sobre la química del ácido tritiocarbónico, y avalada por

la importante experiencia que adquirió durante su estadía posdoctoral en el Brookhaven National Laboratory, se transformó rápidamente en uno de los pioneros de la Cristalografía Química alemana en los años sesenta. En este contexto se hizo rápidamente conocido a través de sus investigaciones de novedosos tiocompuestos polinucleares, de compuestos con enlaces calcógeno-halógeno y de oxo compuestos de metales de transición, los que fueron caracterizados mediante la utilización de innovativas técnicas de análisis estructural, empleando difracción de rayos X y de neutrones.

Bernt Krebs había nacido en Gotha (Turingia) el 26 de noviembre de 1938 y su ciudad natal está ubicada prácticamente a medio camino entre Eisenach (la ciudad que fue cuna de Bach) y Weimar (la ciudad en la que se desarrolló la mayor parte de la vida de Goethe) y ese hecho tal vez nos permite explicar su gran amor por la música y su continuado interés por la literatura. Sus estudios universitarios los realizó en la famosa e histórica Georg-August Universität de Göttingen, donde se doctoró bajo la supervisión del Prof. G. Gattow (1965), trabajando posteriormente como Investigador Asociado en el Brookhaven National Laboratory bajo la dirección de los Dres. W.C. Hamilton y D.F. Koenig. A su regreso a Göttingen realizó su habilitación docente, la que finalizó en 1968 con una Tesis sobre cristaloquímica de oxo compuestos de tecnecio y renio. Con sólo 32 años fue convocado como Profesor de Química Inorgánica a la Universidad de Kiel y al poco tiempo pasó a desempeñarse en la recientemente creada Universidad de Bielefeld, en la que demostró todo su enorme poder creativo y organizativo participando en la organización de la Carrera de Química y en la creación y puesta en marcha del respectivo Departamento (1974-77).

Finalmente, en 1977 se trasladó a Münster, como Director del Instituto de Quími-

Presentación realizada el 27 de octubre de 2006.

ca Inorgánica de esa Universidad al que logró transformar rápidamente en un Centro de excelencia, líder a nivel internacional, en los campos de la química de coordinación, la química estructural y la química bioinorgánica.

Los campos en los que centró su interés, a lo largo de su fructífera carrera, pueden resumirse en los siguientes aspectos y sistemas:

- Química estructural de compuestos oligoméricos y poliméricos de compuestos de elementos representativos con calcógenos. En particular, novedosos tiocompuestos y fuerte desarrollo de la química de compuestos B-S y B-Se.

- Síntesis, reactividad y aplicaciones de compuestos halogenados de azufre, selenio y telurio y estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de nuevos compuestos hipervalentes de los elementos representativos más pesados.

- Iso- y heteropolianiones de los metales de transición más livianos y sistemas modelo con potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis.

- Complejos polinucleares de metales de transición con donores sulfurados como posibles modelos estructurales para diversos sitios de reacción en metaloenzimas biológicamente activas.

- Metaloenzimas de hierro, zinc, cobre y cobalto y su análisis estructural por métodos difractométricos. Síntesis y caracterización de compuestos modelo, de variado grado de complejidad, para este tipo de enzimas.

- Estudio de complejos de platino como posibles agentes antitumorales y estudios de la interacción de estos complejos con ácidos nucleicos.

Sus contribuciones más trascendentes e internacionalmente reconocidas están relacionadas a sus estudios sobre las fosfatasa ácida púrpura, la glucosa-isomerasa y diversas enzimas conteniendo como centros activos los llamados *cobres de tipo-3*, fundamentalmente catecol oxidasas y tirosinasas, así como sus contribuciones a un mejor conocimiento de proteínas conteniendo enlaces metal-azufre, como ferredoxinas, nitrogenasas y metalotioneínas. Asimismo, su habilidad experimental en el manejo de técnicas difractométricas le permitió resolver la estructura cristalina de una gran variedad de proteínas muy difíciles de analizar y, en este campo, sus trabajos pioneros sobre la estructura de las fosfatasa ácida púrpura de origen vegetal y de la catecol oxidasa de batata, han llegado a constituirse en trabajos clásicos en el campo de los estudios estructurales de metaloproteínas. Más recientemente, ha llamado la atención con la síntesis y caracterización de una novedosa serie de complejos de platino, con promisoría actividad antitumoral y que casi no presentan efectos nefrotóxicos colaterales.

Su larga y continuada actividad y extraordinaria productividad queda reflejada en la publicación de más de 700 trabajos originales en revistas de nivel internacional, habiéndose transformado en uno de los autores alemanes más citados en la última década. También es autor de 11 patentes y ha sido Editor o Co-Editor de varios libros. Asimismo, ha dirigido unos 200 trabajos de Tesis Doctoral, y ha recibido en su Instituto a un importante número de becarios y pasantes provenientes de diversos lugares del mundo, generando una nutrida pléyade de excelentes colaboradores y discípulos.

Su reputación también queda claramente reflejada en las numerosas invitaciones que, a lo largo de su carrera, recibiera para integrar los Comités Editoriales de numerosas publicaciones del más alto nivel internacional (Chemische Berichte, Inorganic Chemistry, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, European Journal of Inorganic Chemistry, entre otros), o para desempeñarse como Profesor Visitante en prestigiosas Universidades extranjeras, entre otras, las de Lyngby (Dinamarca), New York State University at Stony Brook (USA), La Plata (Argentina) y Louis Pasteur (Strasbourg, Francia).

El Prof. Krebs es también miembro de numerosas Sociedades y Academias, entre ellas la Academia de Ciencias y Literatura de Mainz (1996), la Academia de Ciencias de Nueva York (1977), la Academia Leopoldina de Halle (1999) y la Academia Europea (2000), siendo también miembro de la American Chemical Society, La Sociedad Bunsen, la Royal Society of Chemistry y la American Crystallographic Association, entre otras. Asimismo, se desempeña como Miembro del Comité Científico del Centro de Investigaciones Interdisciplinarias (ZIF) de Bielefeld, desde su creación en 1979, y en forma continuada ha sido convocado como consultor de numerosos organismos científicos y académicos nacionales e internacionales.

Considero que este sucinto y forzosamente breve análisis de sus más importantes logros académico-científicos, refleja claramente la importancia y trascendencia de su labor, lo que unido a una personalidad franca, austera y benevolente, y a su reconocida hombría de bien, redondean claramente el sólido y valioso perfil de nuestro nuevo Académico Correspondiente.

Querido y muy estimado Dr. Krebs, lo felicitamos sinceramente y estamos muy orgullosos y felices de poder incorporarlo a nuestra Academia y estamos seguros de que su activa participación en ella será sumamente fructífera, valiosa y enriquecedora.

METALS IN BIOLOGY: METALLOENZYMES AND THEIR BIOMIMETIC MODEL COMPOUNDS – PURPLE ACID PHOSPHATASE AND CATECHOL OXIDASE

Bernt Krebs

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster, Corrensstrasse 36,
48149 Münster, Germany.
E-mail: krebs@uni-muenster.de

Abstract

Transition metals play an important role in biological processes as active sites in metalloproteins, especially in catalytically active metalloenzymes. Their functions reach from hydrolytic reactions to isomerizations, redox reactions, activation of dioxygen, nitrogen, methane, or carbon dioxide, to electron transfer processes, and to transport and storage functions. Multi-step biological elementary processes in the respiratory chains and in photosynthesis are impossible without the participation of metal ions. In the present paper, after a general survey some typical iron and copper proteins are presented, and their metal-directed hydrolytic and oxidative reactions are discussed. Purple acid phosphatases with dinuclear Fe-Fe and Fe-Zn active sites cleave biological phosphoric acid diesters with high efficiency. Catechol oxidases and tyrosinases with dinuclear Cu-Cu active sites oxidize phenols and polyphenols to quinones and melanines in important biological key reactions. The synthesis and functional investigation of bioinorganic model compounds for metalloenzymes can lead to interesting “bioanalogous” technical catalyst systems. Some examples of dinuclear iron and copper model complexes are reported.

Key words: Metalloenzymes, Iron and copper proteins, Model compounds, Purple acid phosphatases, Catechol oxidases.

Resumen

Metales en Biología: Metaloenzimas y sus Compuestos Modelo Biomiméticos – Fosfatasa Ácida Púrpura y Catecol Oxidasa. Los metales de transición desempeñan una importante función en los procesos biológicos como sitios activos en metaloproteínas, especialmente en metaloenzimas catalíticamente activas. Sus funciones abarcan reacciones hidrolíticas, isomerizaciones, procesos redox, activación de dióxígeno, nitrógeno, metano o dióxido de carbono, hasta transferencia de electrones y funciones de transporte y acumulación. Procesos biológicos elementales, en etapas múltiples, como los que ocurren en la cadena respiratoria y en la fotosíntesis son imposibles sin la participación de iones metálicos. En este trabajo, luego de una revisión general, se presentan ejemplos de algunas proteínas de hierro y cobre, discutiendo algunas de las reacciones hidrolíticas y oxidativas en las que participan. Las fosfatasa ácida púrpura, conteniendo sitios activos dinucleares Fe-Fe o Fe-Zn, producen la ruptura de diésteres biológicos del ácido fosfórico con elevada eficiencia. Las catecol oxidasa y tirosinasa con sitios activos dinucleares Cu-Cu, oxidan fenoles y polifenoles a quinonas y melaninas en reacciones de gran importancia biológica. La síntesis e investigación funcional de modelos bioinorgánicos para metaloenzimas puede conducir a interesantes sistemas “bio-análogos” útiles para la catálisis industrial. Se presentan algunos ejemplos de complejos-modelo dinucleares de hierro y cobre.

Palabras clave: Metaloenzimas, Proteínas de hierro y cobre, Compuestos modelo, Fosfatasa ácida púrpura, Catecol oxidasa.

1. Introduction – Bioinorganic Chemistry and the Elements of Life

Among the chemical elements in all biological systems and life processes on our planet metal ions play a most important and essential role. There is virtually no biological reaction, from bacteria, fungi, and other micro-organisms, to plants, invertebrates, mammals and human beings which is not determined, in some stage of the complicated reaction paths, by an elementary process involving metal ions. It is well known that main group metals such as sodium, potassium, magnesium, or calcium are essential elements active in various functions such as signal transduction, electrolyte balance, bone and teeth formation, photosynthesis of plants and many others. [e.g. 1-5]

Even more variable and especially fascinating are the functions of the transition metal ions (mostly elements with only partially filled "open" d electron shells) which fulfill a wide variety of chemical functions in biology, in spite of their relatively low concentrations in the living systems. The most important of these transition elements are iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn), manganese (Mn), molybdenum (Mo), cobalt (Co) and nickel (Ni). Their typical reactivities reach from structural functions to the catalytic assembly and degradation of the organic compounds, to the transport and storage of electrons for a large variety of biological redox reactions, to the catalytic activation of small molecules such as O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , and H_2 (normally rather unreactive at ambient conditions) to utilize them for biochemical processes, or to "organometallic" reactivity involving metal-carbon bonds such as in cobalamine. In Fig. 1 the main group and transition metals which are important for life processes are given in a periodic table representation. The figure also shows some transition metals important for medical and pharmaceutical applications. Table I shows, besides the essential nonmetals, a listing of the metals present in our human body, some of them in considerable quantities such as the dioxygen-binding iron in haemoglobin and myoglobin and (surprisingly) zinc together with the trace elements from copper to molybdenum.

The key to the understanding of their structural chemistry and reactivity is their well-known tendency to form coordination compounds ("complexes") such as in the huge number of Werner-type coordination compounds in inorganic chemistry. This tendency to form coordination compounds with Werner-type bonding to ligands with typical oxygen, nitrogen, or sulphur functions leads to a dramatic scenery of "functional biological coordination chemistry". It turns

		d-transition metals																	
11 Na	12 Mg																		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn								
		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd								
		57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg								

Fig. 1. Metals in life processes and in bioinorganic chemistry (shaded). In addition some metals (Y, Tc, Ag, Pt, Au, Hg) are indicated which are important for diagnostic and therapeutic applications in medicine

Table I. Elements of life: Nonmetals and essential metals in the human body (70 kg)

Element	Symbol	Mass (g)
Oxygen	O	45500
Carbon	C	12600
Hydrogen	H	7000
Nitrogen	N	2100
Calcium	Ca	1050
Phosphorus	P	700
Sulfur	S	175
Potassium	K	140
Chlorine	Cl	105
Sodium	Na	105
Magnesium	Mg	35
Iron	Fe	4.2
Zinc	Zn	2.3
Copper	Cu	0.11
Manganese	Mn	0.02
Selenium	Se	0.02
Nickel	Ni	0.01
Cobalt	Co	0.003
Molybdenum	Mo	0.003

out that the transition metal ions are mostly surrounded in the biological systems by three alternative types of chelating biological ligand systems: (1) the proteins (peptides) formed by the some 20 d-amino acids which offer (a) nitrogen (mostly in histidine), (b) oxygen (mostly carboxylates of aspartate or glutamate), and (c) sulphur functionalities (in cysteine) as ideal chelating ligand atoms, (2) macrocyclic systems such as in porphyrins or corrins which offer most rigid and efficient chelate ligands, and (3) the nucleobases or phosphate groups of the nucleic acids which also offer ideal coordination capacities for harder (Mg, Ca) or softer metal centers, the latter bonded to the nitrogen functions of the nucleobases (preferentially to guanine). [e.g. 1-5]

The rather explosive development of research in the field of metals in biology during the last 30 years has led to the development of the active and exciting new discipline of Bioinorganic Chemistry (or Inorganic Biochemistry or Biological Inorganic Chemistry) at the borderline between the classical disciplines. As a typical "trans-disciplinary" research field it resides between the established disciplines - besides inorganic chemistry and biochemistry - of biology, microbiology, toxicology, physiology, pharmacy, (bio)physical chemistry, and physics. The subjects of the field are the investigation of structures and functions of the metal sites in biological systems, including the study of catalysis in metalloenzymes, the dynamics and reaction paths and kinetics of the metal-assisted reactions, the bonding and transport and storage of metals in living systems, but also the toxicological aspects of metals in biology as well as the utilization of metals and metal compounds in medicine as diagnostic and therapeutic pharmaceuticals. Well known examples for the latter are cis-platin and analogues as antitumor agents, gold anti-arthritis compounds or technetium complexes as radiopharmaceutical probes.

An important tool of bioinorganic chemistry research for the understanding of the *in vivo* structures and functions of metals is the *in vitro* synthesis and physical and functional investigation of biomimetic model complexes of metals which imitate the active sites of the metalloenzymes or other metalloproteins. They allow the study of structural and functional properties to be extrapolated to the biological systems to be modelled. Much of the successes of bioinorganic research can be attributed to the impressive development of physical methods such as EPR, NMR, MS, CV, X-ray diffraction, fast kinetic methods, or Mössbauer spectroscopy, which - in the light of often very low metal concentrations in the biological systems - have to be employed up to their limits if meaningful results are to be expected.

2. Transition Metals - Metalloproteins and Metalloenzymes

The field of metalloproteins as a central part of bioinorganic chemistry is at a growing stage of development. According to their electronic structure the most important d transition elements iron, copper, zinc, manganese, or cobalt, but also nickel, molybdenum, vanadium and others, use their specific chemical properties in the biological scene. Accordingly, iron, copper and manganese are essential as redox active centers in metalloproteins due to their ability to change redox states, i.e. to accept or release electrons. In

Table II. Biological functions of selected transition metal ions in metalloproteins and metalloenzymes

Magnesium	structural function; hydrolases; isomerases
Cobalt	oxidases; alkyl transfer
Nickel	hydrogenases; hydrolases
Manganese	photosynthesis; oxidases; structural function
Iron	oxidases; transport and storage of oxygen; electron transfer; nitrogen fixation
Copper	oxidases; transport of oxygen; electron transfer
Zinc	structural function; hydrolases

contrast, zinc (also magnesium) are stable only in their oxidation numbers +2, making them ideal sites for acid/base reactions or for catalysis involving hydrolytic reactions. In Table II some typical functions of active metal sites in biomolecules are given.

In the metal sites of the metalloproteins, one or multiple metal ions are bound to the protein by amino acid side chains and exogenous bridging and terminal ligands that define the first coordination sphere of each metal ion. These metal sites can be classified [6] into five types with the indicated functions:

- (1) structural: configuration (in part) of protein tertiary and/or quaternary structure;
- (2) storage: uptake, binding and release of metals in soluble form;
- (3) electron transfer: uptake, release and storage of electrons;
- (4) dioxygen binding: metal-O₂ coordination and decoordination;
- (5) catalytic: substrate binding, activation, and turnover.

Coverage of the various metal sites has been summarized in several review articles. [5]

Here we present - as two typical examples for important types of enzymatically active metalloproteins - our work on two metalloproteins with dinuclear centers, purple acid phosphatase (an example of a dinuclear Fe-Zn protein) and catechol oxidase (an example of a dinuclear copper protein), and to relate the structure and the function, as far as it is possible today.

3. Iron as an Essential Bioelement and its Functions in Biology

The biochemistry of iron is essentially determined by its ability to change its oxidation states, generally from +2 to +3 and back, however especially during the reaction cycles of im-

portant metalloenzymes, there exists also a fascinating chemistry involving higher oxidation states, especially Fe(IV). From haemoglobin and myoglobin to the variety of important iron-sulfur protein, its reactivity is determined by oxygen binding and transformation and redox reactions in addition to important electron transfer processes. Table III shows a short compilation of the essential iron-containing proteins in the human body. [1-6] In Fig. 2 a schematic overview is shown of the most important classes of iron pro-

teins. As an example of one of them, the purple acid phosphatases with a dinuclear Fe-Fe or Fe-Zn site are highlighted in the figure. They are part of our research work, and they are addressed in some detail in the following.

Dinuclear Active Iron Sites - Purple Acid Phosphatases

Purple acid phosphatases (PAPs), E.C. 3.1.3.2, represent a group of ubiquitously distributed phosphomonoesterases. In Table IV some

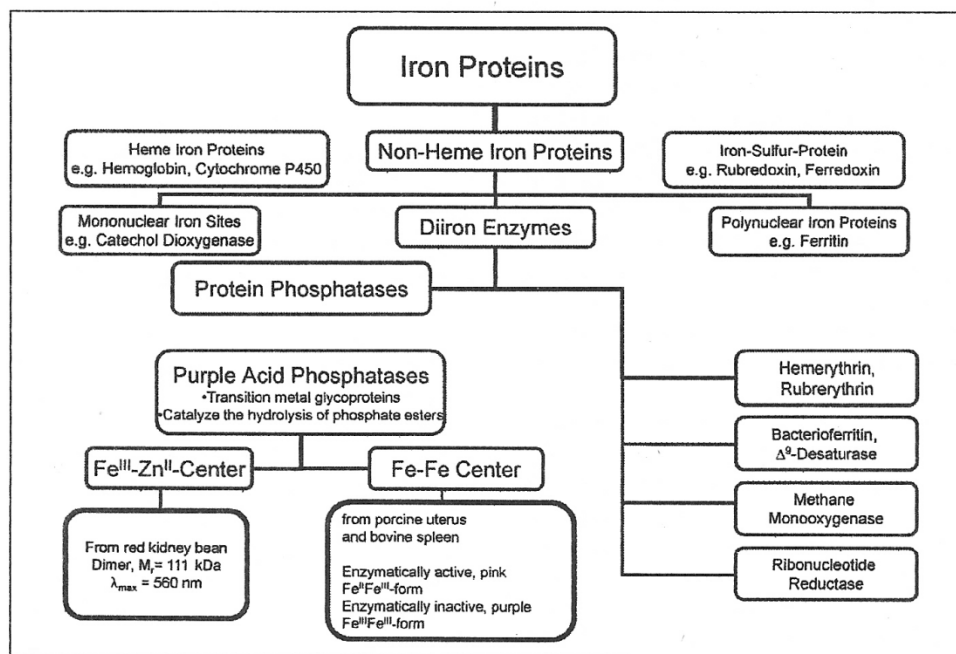


Fig. 2. Classification of iron proteins. Acid phosphatases are specially highlighted

Table III. Essential iron-containing proteins and enzymes in the human body

Protein	MW of the protein (kDa)	Amount of iron (g)	% of total iron in human body	Heme (h) or non-heme (nh)	Number of iron atoms per molecule	Function
Hemoglobin	64.5	2.60	65	h	4	oxygen transport in erythrocytes
Myoglobin	17.8	0.13	6	h	1	oxygen storage in muscles
Transferrin	76	0.007	0.2	nh	5	iron transport in blood plasma
Ferritin	444	0.52	13	nh	up to 5000	iron storage in cells
Hemosiderin	≥300	0.48	12	nh	up to 5000	iron storage in cells
Catalase	260	0.004	0.1	h	4	oxidation with hydrogen peroxide
Peroxidases	var.	low	low	h	usually 1	oxidation with hydrogen peroxide
Cytochrom c	12.5	0.004	0.1	h	1	electron transfer
Cytochrom c oxidase	≥100	0.02	0.5	h	2	terminal oxidation to water
Flavoprotein oxygenases (e.g. P-450)	ca. 50	low	low	h	1	insertion of molecular oxygen
Iron-sulfur proteins	var.	0.04	1	nh	2 – 8	electron transfer
Ribonucleotide reductase (E. coli)	260	low	low	nh	4	transformation of RNA to DNA

typical mammalian and plant purple acid phosphatases are reported. They are all characterized by low pH-optima and intense color, which results from a tyrosine $\rightarrow$ Fe(III) *charge transfer* transition. [7] The intense *charge transfer* band ($\epsilon \geq 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ per iron) can be used as a probe for electron density of the ferric ion. In mammalian PAPs a second iron occupies the "nonchromophoric site", which is divalent in the active state and trivalent in inactive state. Monomeric 35 kDa mammalian PAPs exhibits a shift from 550 to 510 nm upon reduction from purple inactive Fe(III)-Fe(III) to the pink active Fe(III)-Fe(II) form. [8] The nature of the metal in the nonchromophoric site varies in plant PAPs. It is zinc in kidney bean PAP (kbPAP), in soybean PAP and in one of the three known sweet potato isoenzymes (spPAP), whereas in another spPAP isoenzyme the nonchromophoric site is occupied by whose oxidation state is not yet known. [9-11]

The dinuclear metal center has attracted considerable interest and is now spectroscopically well characterized by Mössbauer, [12,13] EPR, [8, 12, 14-17] NMR, [16, 18, 19] EXAFS, [20-22] magnetic, [12, 23-25] electrochemical, [26] and Resonance Raman [27, 28] studies.

The mixed-valent diiron form of mammalian PAPs shows rhombic EPR spectra with $g_{\text{ave}} \sim 1.74$, characteristic for an antiferromagnetically coupled high spin Fe(III)-Fe(II) pair, arising from a $S = 1/2$ ground state. The oxidized diferric form of PAPs are EPR silent due to antiferromagnetic coupling of two high spin Fe(III) ions with $S = 0$. Native kbPAP has no signal around $g = 1.7$, but shows a signal at $g = 4.3$, characteristic for isolated high spin Fe(III) with $S = 5/2$ ground state as expected for the Fe(III)-

Zn(II) active site. After exchange of zinc by iron, the EPR spectrum of the diiron substituted kbPAP resembles that of mammalian enzymes, just as the iron-zinc substituted mammalian PAPs show similar EPR spectra as native kbPAP. The magnetic coupling constant $-J$ of the mixed-valent state of bovine spleen PAP (bsPAP), porcine uterus PAP (uteroferin, Uf) and zinc-exchanged diiron kbPAP was typically found to be $6\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$, which is consistent with the presence of a μ -hydroxo rather than a μ -oxo as the bridging ligand. The diiron centers of bsPAP and Uf and the Fe-Zn centers of kbPAP, spPAP and Uf have been subjected to XAS measurements. XAS spectra reveal a N/O donor set. A short Fe-O bond, which is characteristic of a μ -oxo bridge, was not found, in agreement with the magnetic measurements described above. Metal-metal distances of $3.0\text{-}3.3 \text{ \AA}$ for mammalian PAPs are in good agreement with the ones determined by X-ray structural analysis. A longer iron-zinc distance of $3.9 \text{ \AA}$ has been determined for kbPAP by EXAFS analysis.

The first PAP crystals were reported for the kidney bean enzyme grown from ammonium sulfate in tetragonal space group $P4_32_12$. [29] Some years later Sträter *et al.* succeeded in obtaining kbPAP crystals in orthorhombic space group $C222_1$, which enabled successful structure determination with a resolution of $2.9 \text{ \AA}$. [30]

The crystal structure of a plant acid phosphatase: kidney bean phosphatase (kbPAP)

Overall structure and folding. The structure of the homodimeric kbPAP [30, 31] has the shape of a lung with overall dimensions $40 \times 60 \times 75 \text{ \AA}$. Each monomer of kbPAP consists of

Table IV. Purple acid phosphatases

Source	MW (kDa)	Subunits	Metal content	pH optimum
mammalian sources				
human spleen	34	1	2 Fe	5.5
human macrophage	36	1	2 Fe	5.6
bovine spleen	35	1	2 Fe	5.8
rat spleen	33	1	2 Fe	5.7
bovine bone	32	1	?	5.5
rat bone	41	1	2 Fe	?
porcine uterus	36	1	2 Fe	5.0
plant sources				
kidney bean	111	2	1 Zn, 1 Fe	5.8
sweet potato	113	3	1 Fe, 1 Zn/Mn	5.8
soy bean	240	4	2 Mn	?
spinach	92	2	?	5.5
rice	94	2	2 Mn	5.5

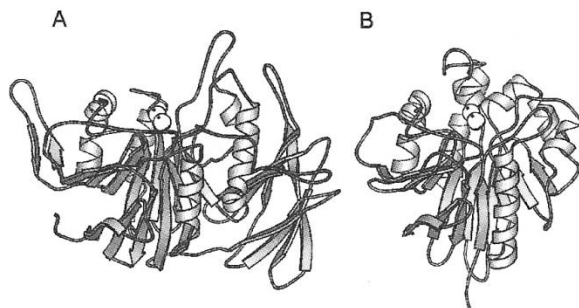


Fig. 3. Molecular structures of (A) kidney bean purple acid phosphatase (plant, kbPAP) and (B) of the mammalian phosphatase uteroferrin from X-ray crystal structure analysis

two subunits (Fig. 3 A). The smaller N-terminal domain consists of 120 amino acid residues containing only β -strands. The C-terminal α/β -domain exhibits two β - α - β - α - β motifs harboring all residues involved in metal binding. This motif is also found in other phosphoester hydrolyzing enzymes with a dinuclear center like protein phosphatase 1, calcineurin [32-34] and a 5'-nucleotidase. [35]

The dinuclear Fe(III)-Zn(II) site.

The active site is located on the edge of the β -sandwich core structure, easily accessible to the solvent and presented in Fig. 4. The Fe(III) is coordinated by Tyr157, which is obviously responsible for the *charge transfer* band and the color, by N_ϵ of His325 and monodentately by the carboxylate group of Asp135. The zinc ion in the nonchromophoric site is coordinated by N_ϵ of His286, N_δ of His323 and the amide oxygen of Asn201. Both metal ions are bridged monodentately by the carboxylate group of Asp164 and by a hydroxide. For both metal ions the octahedral coordination sphere is thought to be completed by two exogenous water-derived ligands in the native protein, hydroxide at the chromophoric iron and water at the nonchromophoric zinc. This ligands could unfortunately not resolved in the X-ray structure but were modeled in the coordination sphere based on spectroscopic and kinetic data. [8, 36] The distance between the two metals was refined to 3.2 Å. [30, 31]

Crystal structure of inhibitor complexes. The comparison of X-ray structures of the inhibitor complexes with phosphate and tungstate revealed the same bridging binding mode for both inhibitors replacing exogenous water-derived ligands. [31] No larger conformational changes in enzyme structure occurred when oxoanion bind the active site. Small shifts

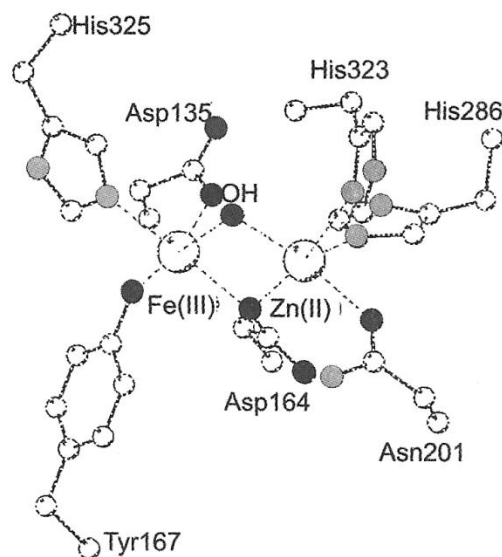


Fig. 4. The heterodinuclear active site in purple acid phosphatase from kidney bean (kbPAP)

up to 1 Å were observed for active site residues His295 and His296. Inhibitors are furthermore located in hydrogen bonding distance to His202. Bidentate bridging of phosphate is also seen in X-ray structures of mammalian PAPs. [37-39]

Comparison of mammalian and plant PAP structure

Overall structure and folding. Despite low sequence homology, different subunit arrangements (monomeric vs. homodimeric) and different metal content, mammalian and plant PAPs have an almost identical fold of the active site domain, predicted by comparative modeling [40] and now confirmed by crystal structures of rat and pig PAP (Fig. 3 A + B). Superposition of rat and kidney bean structures resulted in 214 equivalent α -carbon atoms with a root mean square deviation (rmsd) of 1.43 Å. Apart from obvious differences in N-terminal domain some minor changes in secondary structure can be recognized. The most striking difference with impact on activity of mammalian enzymes is the loop between $\alpha 5$ and $\alpha 6$, which is missing in the plant enzyme, and renders the active site of the intact enzyme less accessible for the substrate. This loop, also called repression loop, [39] is easily cleaved by serine and cysteine proteases [41] with the subunits formed tethered together by disulfide bridge between Cys142 and Cys200. This cleavage leads to a 3- to 9-fold activation of enzyme activity with para-nitrophenylphosphate as substrate.

Comparison of metal coordinating region. X-ray structures of mammalian and plant PAPs showed nearly identical first coordination spheres, [37] but differences in the second sphere exists. In the kbPAP structure His202, His295 and His296 come into hydrogen-bonding distance to the coordinated phosphate group and are supposed to play an essential role in stabilizing the transition state by electrostatic interaction and in protonating the leaving group. [31] Two of these histidine residues (His202 and His296) have their structural counterparts in His92 and His195 in mammalian PAP structures, but His295 of kbPAP is replaced by Glu194 in mammalian PAPs which points away from the active site and is not in close contact to the phosphate group.

Reaction mechanism. In a plausible mechanism [8, 31, 36] (Fig. 5) the phosphate group of the substrate binds to the divalent metal ion, which together with the histidine ligands preorients the phosphate group and enhances the electrophilicity of the phosphorous center. Then a nucleophilic attack occurs by the hydroxide ligand bound to the Fe(III) center, and the configuration at the phosphorous center is inverted through a pentacoordinate transition state with

the leaving group and the attacking nucleophile in apical positions. In Fig. 6 this proposed transition state is shown in a modeled representation. In addition to the metal ions the protonated side chains of His202 and His296 reduce the energy of the pentacoordinate transition state through the formation of hydrogen bonds. After a small movement, His295 may also interact with the substrate and His296 may then protonate the leaving alcohol group.

Another suggestion for a reaction mechanism considers the terminal bound hydroxide activates as base another water molecule from the second coordination sphere of the ferric ion which then acts as the nucleophile. [42, 43] Others expect the bridging hydroxide to act as a nucleophile. [44]

Physiological Role

Function of PAP in plants. Due to high in vitro activity of the kidney bean enzyme for ATP, a role as ATPase was suggested. [9] Based on immunochemical techniques this protein was localized in ribosome-rich areas in cells from seeds of dry red kidney beans and a role in triggering seed dormancy was proposed. [45] The

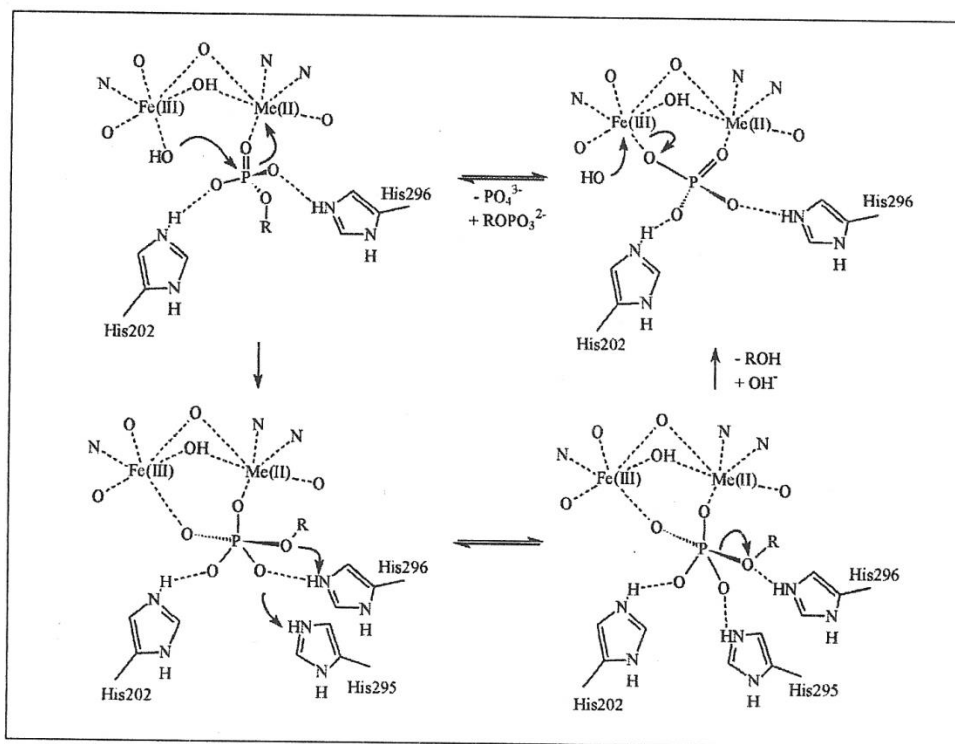


Fig. 5. Proposed reaction mechanism for phosphoric ester hydrolysis catalyzed by purple acid phosphatases. Me(II) can be iron (such as in mammalian PAPs), manganese, or zinc (in kidney bean phosphatase)

enzyme isolated from thale cress (atPAP) resembles in primary structure more mammalian than plant enzymes and exhibits phosphatase and peroxidation activity. [46] The authors concluded that atPAP could be involved in phosphate mobilization and in metabolism of reactive oxygen species in stressed or senescent plant organs.

Function of mammalian PAPs. Whereas plant PAPs are often described as hydrolyzing enzymes, different modes of action are described for mammalian PAPs. In pig and horse, PAPs are found to be secreted in the uterus of pregnant animals under control of progesterone. [5, 37] The hypothesis was advanced that PAP in this organ is responsible for porcine transplacental iron transport. [39, 40] Localization studies linked PAP to osteoclasts and elevated levels of this enzyme were found to be associated with pathological enhanced bone. [46, 47] Several modes of action have been described for PAP in bone metabolism and the reader is addressed to the literature. [47-50] In 1987 it was reported that PAP plays a role in degrading phagocytized erythrocytes, based on its localization in lysosomes and lysosome-like organelles of these macrophages. [51] A recent study demonstrated that PAP expression was not restricted to spleen and bone, but was also detectable in liver, lung, heart, kidney, stomach, small intestine and skin. [52] A new chapter has been opened very recently by the successful structure determination of two human purple acid phosphatases. [53]. Other recent developments include porcine PAP [57] besides new work on plant PAPs. [54-56]

Biomimetic Model Complexes for Purple Acid Phosphatases

Since the detection of the purple acid phosphatases and the probable nature of their active sites a considerable number of synthetic and physicochemical studies have been reported on the structural and functional properties of biomimetic model compounds. Besides various models with Fe-Fe sites a special preparative challenge was the synthesis of heterodinuclear models for the Fe-Zn site in purple acid phosphatase from plants, especially from kidney beans. Some examples were synthesized and investigated recently in our laboratory, partly in cooperation with partners. [58-60] Two examples are shown in Fig. 7. It has been stressed that an essential part of the investigations is the identification of physical properties relevant to the biological functions of metalloenzymes. In Fig. 8 an example is given for such physicochemical investigations on enzymes active sites and on model complexes. It shows the determination of redox potentials of

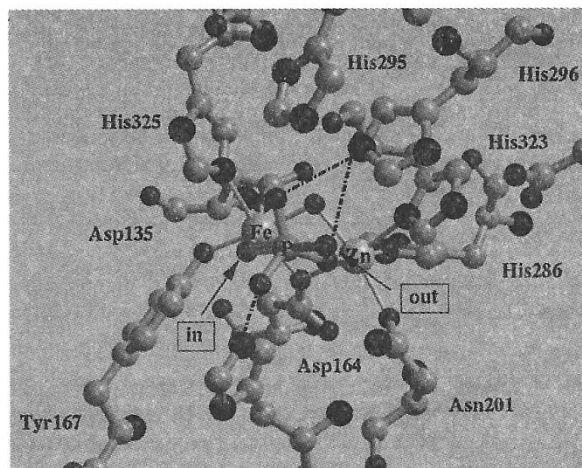


Fig. 6. Model of the transition state with penta-coordinate phosphorus in the catalytic reaction of purple acid phosphatase from kidney beans

iron-containing centers indicating the potentials to reduce Fe(III) or to oxidase Fe(II). The Fe-Fe center shows two redox steps whereas the Fe-Zn site shows only one step because of the stability of Zn(II) towards oxidation.

4. Copper Proteins and Functions of Copper Enzymes

Besides iron and zinc, copper is the most ubiquitous transition metal in life processes. In Table V some typical important copper proteins for catalysis and metal transport/storage are listed.

Copper Type 3 Proteins – Their Dinuclear Active Sites

The copper enzymes tyrosinase, catechol oxidase as well as the oxygen transport hemocyanin comprise the type 3 class within the large number of different copper protein. Some of their important properties and their dioxygen binding mode are shown in Fig. 9.

Catechol Oxidase

Catechol oxidases (CO), E.C. 1.10.3.1, represent a group of ubiquitous oxidases in plants. CO, tyrosinase (TYR), E.C. 1.14.18.1 and E.C. 1.10.3.1, and hemocyanin (HC) belong to the class of copper type 3 centers characterized by an antiferromagnetically coupled ($-2J > 600 \text{ cm}^{-1}$) EPR silent Cu(II) pair in the *met* form, i.e. the oxidized form with no dioxygen bound to the metal center, and two intense absorption maxima at 350 nm ($\epsilon \text{ } 19,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) and 600

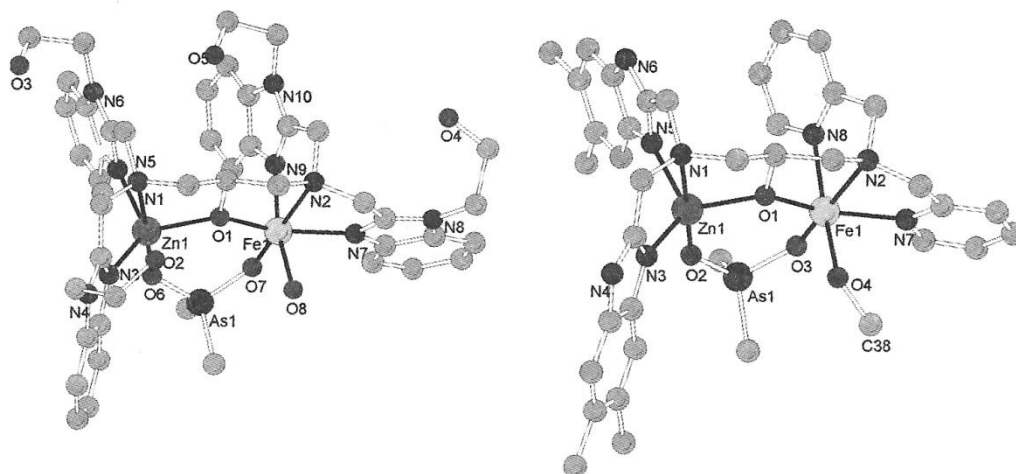


Fig. 7. Biomimetic model complexes for the active site of purple acid phosphatase with hetero-dinuclear Fe-Zn sites

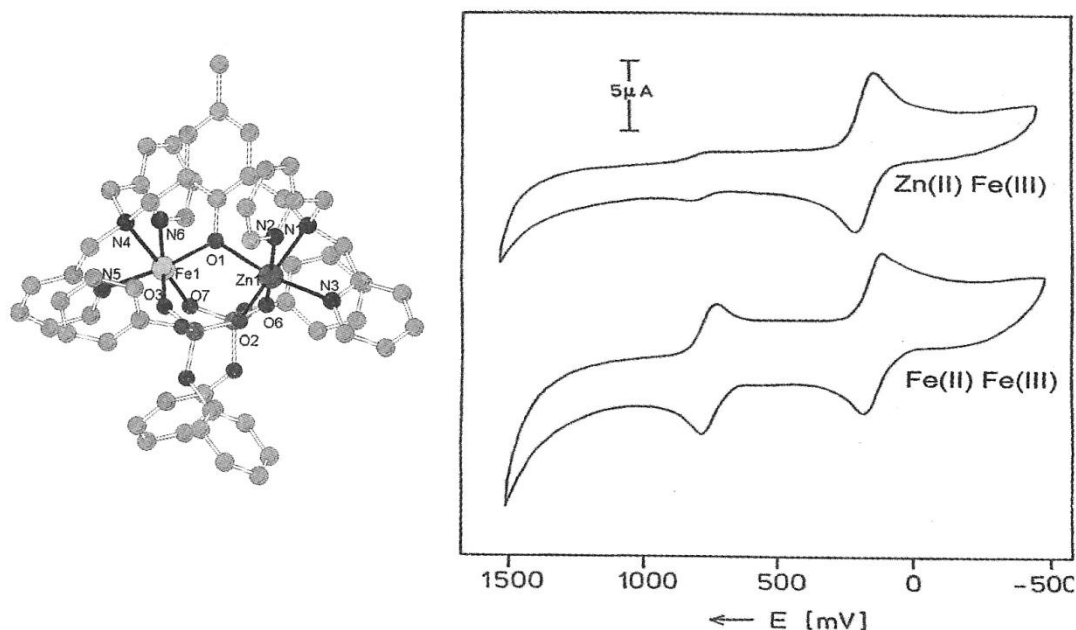


Fig. 8. Measurement of redox potentials by cyclic voltammetry (CV) of Fe-Zn and Fe-Fe model complexes for purple acid phosphatases

nm (ϵ 1,000 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$) caused by $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu(II)}$ charge transfer transitions in the oxy form.

CO catalyzes exclusively the oxidation of catechols (i.e. *ortho*-diphenols) to the corresponding *ortho*-quinones (catecholase activity). In contrast to CO the related TYR reveals in addition to catecholase activity a monooxygenase activity (cresolase activity, E.C. 1.14.18.1) that enables the enzyme to accept monophenols, e.g. tyrosine, as substrate. HC is the oxygen transport protein in many molluscs and arthropods. The dicopper center is spectroscopically well characterized by

UV/Vis, EPR, NMR, EXAFS, magnetic and Resonance Raman studies. [61]

The *met* form of CO contains two Cu(II) ions but exhibits no EPR signal due to strong antiferromagnetic coupling between the two $S = 1/2$ metal ions. The antiferromagnetic coupling requires a superexchange pathway associated with a bridging ligand which is most likely a μ -hydroxo group bridging the two Cu ions. Oxy CO can be obtained by adding H_2O_2 to *met* CO. Evidence for the oxygen binding mode can be derived from UV/Vis data in combination with Reso-

Table V. Selected copper proteins and their functions

Protein	Reactivity	Biological function and occurrence
Type 1 copper proteins		
Plastocyanin		Electron transfer in plants (Fig.)
Azurin		Electron transfer in bacteria
Type 2 copper proteins		
Amine Oxidase	Oxidase	Metabolism of amines in bacteria, yeast, plants, mammals (Fig.)
Dopamine β -monooxygenase	Dioxygenase	Oxidation of dopamine in kidney (Fig.)
Quercetin Dioxygenase	Dioxygenase	Cleavage of quercetin in fungi (Fig.)
Galactose Oxidase	Oxidase	Oxidation of alcohols in fungi (Fig.)
Cu, Zn Superoxide dismutase	Dismutase	Disproportionation of superoxide, e.g. in erythrocytes
Type 3 copper proteins		
Hemocyanin		Dioxygen transport in molluscs and arthropods
Tyrosinase	Oxygenase and Oxidase	Hydroxylation of phenols (Fig.)
Catechol Oxidase	Oxidase	<i>o</i> -Quinone formation in mammals and plants
Non-classical copper proteins		
Copper Transport ATPase	Thionein	Regulation, storage, and transport of Cu
Cytochrome c Oxidase		Electron transfer in respiratory chain (Cu_A)
N_2O Reductase	Reductase (Cu_A)	Reduction of N_2O to N_2 in nitrogen cycle
Laccase	Oxidase (type 2+3)	Oxidation of polyphenols and -amines in plants
Ascorbate Oxidase	Oxidase (type 2+3)	Oxid. of ascorbate to dehydroascorbate in plants

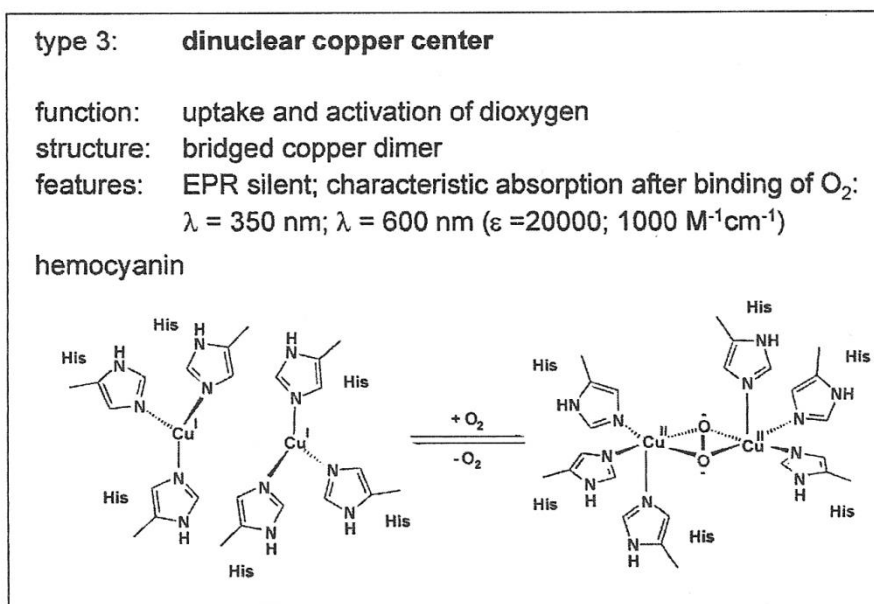


Fig. 9. Copper in metalloproteins: type 3 dinuclear active sites in catechol oxidase, tyrosinase, and hemocyanin

nance Raman data of the *oxy* form. *Oxy* CO shows two characteristic peroxo $\rightarrow \text{Cu(II)}$ charge transfer transitions. The absorption band at 345 nm is caused by an $\text{O}_2^{2-} (\pi_{\sigma}^*) \rightarrow \text{Cu(II)} (d_{x^2-y^2})$ charge transfer transition. The absorption band at 580

nm corresponds to the second $\text{O}_2^{2-} (\pi_{\nu}^*) \rightarrow \text{Cu(II)} (d_{x^2-y^2})$ charge transfer transition. The Resonance Raman spectrum of the *oxy* form shows a band $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ characteristic for a $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ bonding mode for dioxygen first reported by Kitajima et al. [62]

for a synthetic binuclear copper model complex. EXAFS studies of *Neurospora crassa* TYR and sweet potato CO revealed a Cu(II)-Cu(II) distance of 3.6 Å and 3.8 Å, respectively for the *oxy* species and 3.4 Å and 2.9 Å, respectively for the *met* form. [63] The first shell is reported to consist of two nitrogen and oxygen ligands in the *met* form.

For several years, two arthropodan HC crystal structures were available, spiny lobster (*Panulirus interruptus*) [64] and horseshoe crab (*Limulus polyphemus*). [65] Recently, a molluscan HC could be crystallized and its three-dimensional structure determined [66] from giant octopus (*Octopus dofleini*). Up to now a protein structure of TYR is not available. In 1998 we succeeded in obtaining CO crystals from sweet potato (*Ipomoea batatas*, ibCO) grown from PEG 6000 at pH 7.0 with 500 mM NaCl in monoclinic ($P2_1$) and orthorhombic space group ($P2_12_12$) for successful structure determination of the first type 3 copper enzyme. [67]

The crystal structure of a plant CO containing a dinuclear copper center

Overall structure and folding of ibCO. Monomeric ibCO, with a molecular mass of 39 kDa, is ellipsoid in shape with dimensions of 55 x 45 x 45 Å (Fig. 10). The secondary structure is dominated by α -helical and coiled regions. The structure shows a four helix bundle surrounding the dinuclear copper center as the most striking structural motif. Two disulfide bridges (Cys11 to Cys28 and Cys27 to Cys89) help to an-

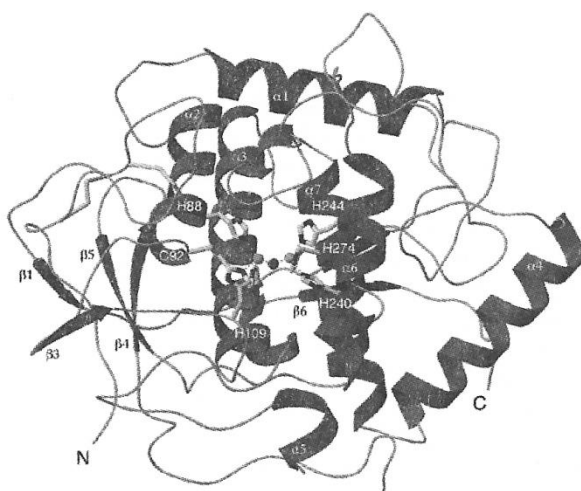


Fig. 10. Structure of catechol oxidase from sweet potato (*Ipomoea batatas*) determined by X-ray diffraction

chor the N-terminal region of the protein (residues 1 to 50) to the core of the enzyme.

The dinuclear copper site including a covalent cysteine-histidine bond. Both of the two copper atoms are coordinated by three histidine residues contributed from the four helices of the α -bundle (Figs. 10 and 11). Both CuA and CuB are coordinated by N_ϵ of histidine residues (His88, His109, His118 to CuA, and His240, His244, His274 to CuB). An interesting feature of the dinuclear metal center in ibCO is a covalent thioether bond formed between C_ϵ of CuA-coordinating His109, and S of Cys92. There are also reports for cysteinyl-histidyl units for TYR from *Neurospora crassa* [68] as well as for HC from *Helix pomatia*. [69] The recently published structure of the functional subunit of HC from *Octopus dofleini* reveals that one of the six histidine ligands is also involved in a thioether bridge. [66] The absence of the cysteinyl-histidyl bridge in HCs from arthropods and human TYR, however, does not support its direct involvement in the electron transfer process. The structural motif of a thioether bond has also been described for the mononuclear copper enzyme galactose oxidase. Here, the covalent bond is formed between the C_ϵ carbon of a tyrosinate ligand and the sulphur of a cysteine and stabilize the tyrosine radical generated during catalysis. [70] The involvement of the Cys-His bridge in the catalytic pathway of CO is therefore possible, but a structural function is not less probable.

In the oxidized *met* CO structure solved at a resolution of 2.5 Å the two cupric ions are 2.9 Å apart. [67] Most likely they are bridged by a hydroxide ion completing the four-coordinate trigonal pyramidal coordination sphere. EPR data reflect an antiferromagnetically coupled EPR silent Cu(II)-Cu(II) state [63, 71] of the enzyme which is in good agreement with a μ -hydroxo group bridging the copper atoms observed in the crystal structure.

Crystal structures of the reduced form and the phenylthiourea inhibitor complexes

Reduced form: The crystal structure of the reduced form exhibits a resolution of 2.7 Å. Upon reduction of the enzyme to the Cu(I)-Cu(I) state the metal-metal separation extends significantly to 4.4 Å, whereas the histidines move very little. No significant conformational change is observed for the rest of the protein. A water molecule was positioned coordinated to CuA. In the reduced state the coordination sphere of CuA thus matches a distorted tetrahedron, whereas the coordination of CuB can be described as square planar with one missing coordination site.

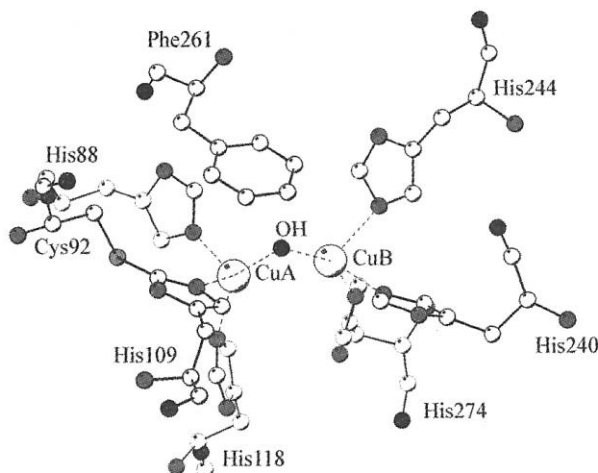


Fig. 11. Structure of the active site of catechol oxidase from *Ipomoea batatas*

The coordinating residues are moving less indicating a rather rigid pocket. The coppers atoms are moving primarily leading to a changed coordination sphere.

Inhibitor complex: A crystal structure with a substrate analogue inhibitor was solved at a resolution of 2.7 Å. The inhibitor complex revealed conformational changes of the residues in the active site which indicated that access to the catalytic metal center is primarily controlled by rotation of the aromatic ring of Phe261 (see also Fig. 11). Upon binding of phenylthiourea (PTU) the phenyl ring of Phe261 and the imidazole ring of His244 undergo a conformational change to form hydrophobic interaction with the aromatic ring of the inhibitor. The sulphur of phenylthiourea replaces the hydroxo-bridge, present in the Cu(II)-Cu(II) enzyme, and coordinates both copper ions, thereby increasing the metal-metal separation to 4.2 Å. The amide nitrogen interacts weakly with CuB (Cu-N 2.6 Å) completing its square-pyramidal coordination sphere. In addition to the interaction with the dicopper center van der Waals interaction of the residues line the hydrophobic cavity (Phe261, Ile241, His244) contributing to the high affinity of the PTU to the enzyme.

Comparison of the CO structure with the different HC structures. HCs can be divided into arthropodan (e.g. from lobsters and spiders) and molluscan (e.g. from octopus and snails) isozymes. Since arthropodan and molluscan HCs differ in sequence and tertiary structure and subunit organisation comparison of the ibCO crystal structure is performed with both classes, respectively.

Overall structure and folding. Comparison of the ibCO structure with the two arthropodan HC (*Panulirus interruptus* [64] and *Limulus polyphemus* [65]) structures revealed the existence of an additional N-terminal region for HC located above the dinuclear copper center. This region seems to hinder free access of possible substrates to the copper center of HC and thus may function as a shield above the metal center.

Comparison of ibCO structure and the only available and molluscan HC structure from *Octopus dofleini*, subunit g, (odgHC) [66] ibCO and odgHC sequence is rather low (about 25%) but the structural similarity is remarkably high with a root mean square deviation of 1.27 Å for 701 backbone atoms, [72] which seems surprising taking into account the evolutionary distance between molluscan and higher plants. The tertiary folding of ibCO and molluscan HC is nearly identical including the regions apart from the four helix bundle motif. Again, the HC protein is larger in mass. Here, an additional C-terminal region of molluscan HC is positioned as a shield above the metal center.

Comparison of metal coordinating region. As in the case of ibCO the dicopper center in the arthropodan HC structures from *Panulirus interruptus* and *Limulus polyphemus* is buried between the α -helices of a four helix bundle. All six histidine residues coordinating the Cu are provided by these α -helices. [73] Additionally, the Phe residue of this shielding region reaches into the pocket of the oxygen binding site of arthropodan HC. This phenyl ring aligns perfectly with the aromatic ring of phenylthiourea in the inhibitor complex of ibCO. This residue prohibits any binding of substrate and consequently permits HC to function only as an oxygen storage and transport protein. Interestingly, this fully conserved Phe residue is proposed to be the key residue in the allosteric regulation mechanism postulated for HCs.

Comparison of the catalytic cores of ibCO and odgHC reveals similar results [72] except the mutation of the Phe residue to Leu residue in *Octopus dofleini* crystal structure. This is interesting as HC from *Octopus vulgaris* is reported to exhibit a weak catecholase activity. [74] The Leu residue may be less effective in hindering substrate binding and therefore be responsible for this additional activity. But since sequence and structure of the *Octopus vulgaris* isozyme are not reported yet, there is no prove that Leu is present in the active site of this isozyme, too.

Reaction mechanism. The proposed catalytical pathway (see Fig. 12) is a combination

of biochemical, spectroscopic and structural data. In ibCO the rotation of the side chain of Phe261 opens the catalytic pocket of the copper center (not shown in Fig. 12) as it is positioned in the way the substrate must pass to reach the copper center (see Fig. 11). It therefore might influence substrate specificity of the enzyme by suppressing accession of sterically pretentious substrates. Inside the pocket a glutamate residue Glu251 and an isoleucine residue Ile243 are positioned. The glutamate residue is supposed to be involved in dehydrogenating the substrate whereas the isoleucine residue seems to be involved in tuning the substrate specificity.

Based on the binding mode observed for the phenylthiourea complex of CO a monodentate binding mode of the substrate is favored, in which the catechol substrate binds after deprotonation of one of the two hydroxyl groups to CuB. The first substrate molecule binds to the *met* form, which is the state present after purification. Once the quinone is formed the Cu center remains in its reduced state with one copper containing a water solvent molecule (Fig. 12). Now oxygen binds to the reduced form. UV/Vis spectroscopic results in combination with Resonance Raman investigations suggests that molecular oxygen binds as peroxide in a $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ binding mode with a metal metal separation of 3.8 Å as determined

by EXAFS spectroscopy. [63] The same binding mode for dioxygen has been determined for the oxygenated *Limulus polyphemus* HC with a Cu-Cu separation of 3.6 Å. Binding of the second substrate molecule leads to a CO-O_2^{2-} substrate complex modeled with the aid of PTU^*CO inhibitor complex. [67] In this model, CuB would be six-coordinated with a tetragonal planar coordination by His240, His244 and the dioxygen molecule. The two axial positions would be occupied by His274 and the catechol substrate. The CuA site would possess a tetragonal-pyramidal coordination with His88, His118 and O_2^{2-} in equatorial His109 in an axial position and a vacant non-solvent accessible sixth coordination site. In this proposed CO-O_2^{2-} -substrate complex, two electrons could be transferred from the second substrate molecule to the peroxide, followed by cleavage of the O-O bond, loss of water and departure of the o-quinone product. The catalytic mechanism of TYR was studied by Solomon et al., [75, 76] which also includes a mechanism for catecholase activity, the second activity TYR exhibits. In TYR catecholase activity can start both from the *oxy* and *met* form, as both are present in the resting form of TYR. The mechanism is very similar to the one of CO, described above. Alternative reaction mechanisms for TYR differing slightly have also been proposed. Additionally,

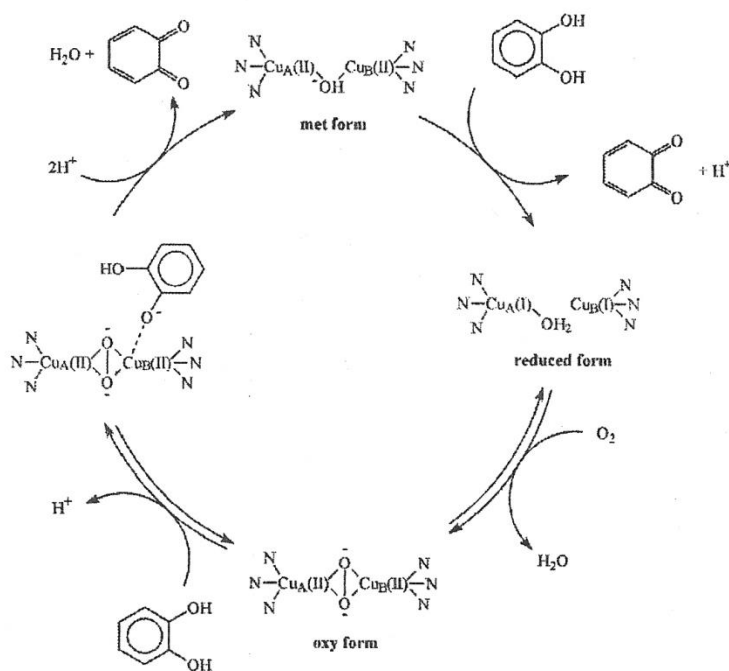


Fig. 12. Proposed reaction pathway of catechol oxidase

a radical mechanism has been favoured by Kitajima et al. [77] and a Cu(III) intermediate based on model compound investigations was suggested. [78, 79] These suggestions might also be important for the mechanism of CO, but with the absence of a crystal structure of TYR it is difficult to enlighten distinct mechanistic differences of CO and TYR.

Physiological Role. There were several proposed functions for CO in higher plants, but none of them could really be established. The most evident proposed possible function of plant CO is a role in disease defense of higher plants. [80] The enzyme is cytosolic or membrane-bound whereas possible substrates are kept separated in the vacuole. After disruption of the cell by wounding or infection the membrane is lysed and these two components can come in contact forming quinones to polymerize to melanins. CO mRNA has been found to be upregulated after wounding or infecting in apples. [81] Furthermore, some parasites have been found to use inhibitors of the CO indicating the CO/diphenol system a hurdle to take for colonization of the parasite's host. Other proposed physiological roles are pigment formation and oxygen scavenging in the chloroplast. [80, 82] Recently, the function of pigment formation in flowers was related to auresidin synthase, a catechol oxidase homologue. [83]

In mammals TYR starts forming skin pigmentation. [80] The absence or inactivation of the enzyme leads therefore to forms of albinism (tyrosinase-negative albinism and oculocutaneous albinism). In insects TYRs are involved both in sclerotization and defense.

Biomimetic Model Complexes for Catechol Oxidase and Tyrosinase

Dinuclear peroxo copper(II) compounds. A wide range of work has been done in the field of biomimetic model compounds for type 3 copper proteins that has been summarized in a number of articles. [84-93] Model compounds of the active site of copper type-3 proteins played an important role in elucidating the binding mode of dioxygen in the oxy form. A rather comprehensive discussion of these compounds was recently given in *J. Argent. Chem. Soc.* [94] so that only a few details are repeated here.

In 1988 the first crystal structure for a peroxo copper(II) complex using the ligand tris[(2-pyridyl)methyl]amine (tpa) was reported. In a self assembly reaction of the monomeric Cu(I)(tpa) precursors with molecular oxygen the thermally unstable complex $[(\text{Cu}(\text{tpa}))_2(\text{O}_2)]^{2+}$ was obtained at low temperatures. The peroxo group is bound in a *trans* μ -1,2 bridging mode. [95] This

complex represents the first functional model for oxy hemocyanin, the spectroscopic and structural qualities, however, do not fit to those of the protein. In 1989 Kitajima [96] succeeded with the first synthesis of a side on μ - η^2 : η^2 peroxo copper(II) complex employing the ligand hydrotris(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)borate ($\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3$) (see Fig. 13). Preparation of the complex was performed at low temperatures either by the reaction of a monomeric Cu(I) complex with O_2 or by adding excess of H_2O_2 to dinuclear μ -oxo or di- μ -hydroxo bridged copper(II) complexes. This model compound exhibits similar magnetic, spectroscopic and structural features compared to the oxy form of HC. In 2001 the crystal structure of another side on μ - η^2 : η^2 peroxo copper(II) complex with the modified ligand hydrotris(3-trisfluoro-5-methyl-1-pyrazolyl)borate was reported. [97] The first room temperature stable side on μ - η^2 : η^2 peroxo copper(II) complex was reported in 1999. It contains a dinucleating ligand that provides three aromatic nitrogen donor atoms for each copper atom. [98]

Cresolase activity of copper complexes. With the complex $[\text{Cu}_2(\text{L-66})]^{2+}$ (with L-66 = α,α' -bis[bis[2-(1'-methyl-2'-benzimidazolyl)ethyl]amino]-m-xylene the first model compound was presented that was able to bind dioxygen reversibly followed by oxidation of a phenol to the corresponding catechol. [99] This biomimetic model complex represents the first operating tyrosinase model system, that imitates the cresolase activity of metalloenzymes. Synthetic efforts to prepare model complexes for the binding of the phenolic oxygen in the course of the catalytic cycle of tyrosinase resulted in a first complex based on the asymmetric ligand N-(2-hydroxybenzyl)-N,N',N'-tris[(2-pyridyl)methyl]-1,3-diaminopropan-2-ol (Hbtpnol) containing a

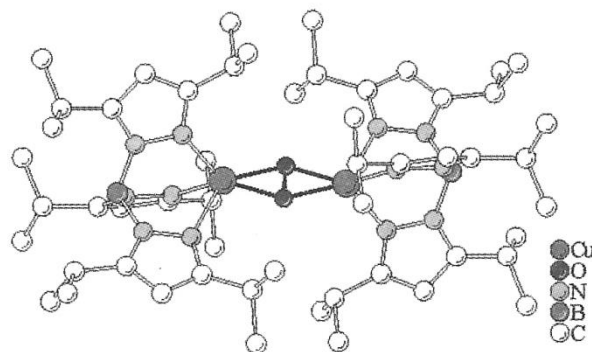


Fig. 13. The first biomimetic copper complex with dioxygen bonding as a model for type 3 copper proteins

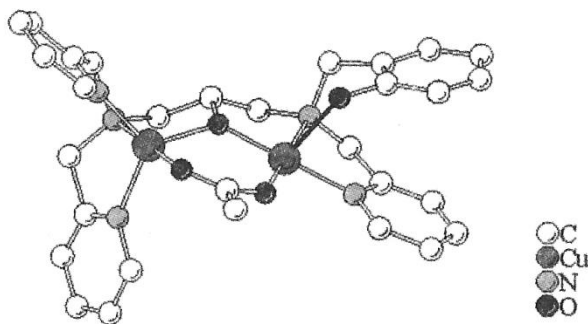


Fig. 14. Biomimetic model complex for type 3 copper proteins with a non-deprotonated phenol group

non deprotonated phenol group on one of the two copper atoms (see Fig. 14). [100-102] This complex can be regarded as a structural model compound for a proposed intermediate during the hydroxylation of monophenols to catechols by tyrosinase.

Catecholase activity of copper compounds. Systematic investigations towards the catecholase activity of copper complexes have been carried out for the first time in 1980. [103] In this and several other papers it was shown that dinuclear copper complexes are in general more active than comparable mononuclear ones. [104, 105] So far, only few crystal structures of catalytically active dinuclear complexes have been described that exhibit a coordinated catechol or quinone ligand. In $[\text{Cu}_2(\text{L-O})(\text{tcc})]^+$ (where $\text{L-O} = 2,6\text{-bis}[[\text{bis}((2\text{-pyridyl})\text{methyl})\text{amino}]\text{methyl}]$ phenolate and $\text{tcc} = \text{tetrachlorocatecholate dianion}$) the two oxygen atoms of the tetrachlorocatecholate ligand are coordinated to different copper ions leading to a square-pyramidal coordination sphere at each metal center. [106] In 2002 a different coordination mode for the catecholate in copper complexes utilizing dinucleating pyrazol-based ligands was reported. [107] The catecholate is bound bidentately to only one copper ion in these model complexes.

Acknowledgements

The competent assistance by Dr. Adrienne Hammerschmidt in the preparation of this manuscript is gratefully acknowledged. I thank Dr. Annette Rompel, Dr. Carsten Gerdemann, and Dr. Andreas Vogel for valuable discussions.

References

- [1] Fraústo da Silva, J. J. R., Williams, R. J. P., *The Biological Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Oxford University Press, New York 2001.
- [2] Bertini, I., Gray, H. B., Lippard, S. J., Valentine, J. S., *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [3] Kaim, W., Schwederski, B., *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [4] Lippard, S. J., Berg, J. M., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [5] *Issues of Chemical Reviews*, e.g. 8/1994 and 11/1996.
- [6] Holm, R. H., Kennepohl, P., Solomon, E. I., *Chem. Rev.* 96, 2239, 1996.
- [7] Klabunde, T., Krebs, B., The Dimetal Center in Purple Acid Phosphatases, in: *Structure and Bonding* 89, 177, 1997.
- [8] Dietrich, M., Münstermann, D., Suerbaum, H., Witzel, H., *Eur. J. Biochem.* 199, 105, 1991.
- [9] Beck, J. L., McConachie, L. A., Summors, A. C., Arnold, W. N., De Jersey, J., Zerner, B., *Biochim. Biophys. Acta* 869, 61, 1986.
- [10] Durmus, A., Eicken, C., Sift, B. H., Kratel, A., Kappl, R., Hüttermann, J., Krebs, B., *Eur. J. Biochem.* 260, 709, 1999.
- [11] Schenk, G., Ge, Y., Carrington, L. E., Wynne, C. J., Searle, I. R., Carroll, B. J., Hamilton, S., De Jersey, J., *Arch. Biochem. Biophys.* 370, 183, 1999.
- [12] Averill, B. A., Davis, J. C., Burman, S., Zirino, T., Sanders-Loehr, J., Loehr, T. M., Sage, J. T., Debrunner, P. G., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3760, 1987.
- [13] Pyrz, J. W., Sage, J. T., Debrunner, P. G., Que Jr., L., *J. Biol. Chem.* 261, 11015, 1986.
- [14] Crans, D. C., Simone, C. M., Holz R. C., Que Jr. L., *Biochemistry* 31, 11731, 1992.
- [15] Crowder, M. W., Vincent, J. B., Averill, B. A., *Biochemistry* 31, 9603, 1992.
- [16] Doi, K., Gupta, R., Aisen, P., *J. Biol. Chem.* 262, 6982, 1987.
- [17] Merckx, M., Averill, B. A., *Biochemistry* 37, 11223, 1998.
- [18] Wang, Z., Ming, L.-J., Que Jr., L., Vincent, J. B., Crowder, M. W., Averill, B. A., *Biochemistry* 31, 5263, 1992.
- [19] Holz, R. C., Que Jr., L., Ming, L.-J., *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4434, 1992.
- [20] Kauzlarich, S. M., Teo, B. K., Zirino, T., Burman, S., Davis, J. C., Averill, B. A., *Inorg. Chem.* 25, 2781, 1986.
- [21] True, A. E., Scarrow, R. C., Randall, C. R., Holz, R. C., Que Jr., L., *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4246, 1993.
- [22] Priggemeyer, S., Eggers-Borkenstein, P., Ahlers, F., Henkel, G., Körner, M., Witzel, H., Nolting, H.-F., Hermes, C., Krebs, B., *Inorg Chem.* 34, 1445, 1995.
- [23] Gehring, S., Fleischhauer, P., Haase, W., Dietrich, M., Witzel, H., *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* 371, 786, 1990.
- [24] Sinn, E. O., Connor, C. J., *Inorg. Chim. Acta* 78, L13, 1983.
- [25] Gehring, S., Fleischhauer, P., Behlendorf, M., Hüber, M., Lorösch, J., Haase, W., Dietrich, M., Witzel, H., Löcke, R., Krebs, B., *Inorg. Chim. Acta.* 252, 13, 1996.

- [26] Wang, Z., Holz, R. C., David, S. S., Que Jr., L., Stankovich, M. T., *Biochemistry* 30, 8187, 1991.
- [27] Antanaitis, B. C., Strekas, T., Aisen, P., *J. Biol. Chem.* 257, 3766, 1982.
- [28] Allen, M. P., Yamada, A. H., Carpenter, F. H., *Biochemistry* 22, 3778, 1983.
- [29] Sträter, N., Fröhlich, R., Schiemann, A., Krebs, B., Körner, M., Suerbaum, H., Witzel, H., *J. Mol. Biol.* 224, 511, 1992.
- [30] Sträter, N., Klabunde, T., Tucker, P., Witzel, H., Krebs, B., *Science* 268, 1489, 1995.
- [31] Klabunde, T., Sträter, N., Fröhlich, R., Witzel, H., Krebs, B., *J. Mol. Biol.* 259, 737, 1996.
- [32] Goldberg, J., Huang, H. B., Kwon, Y. G., Greengard, P., Nairn, A. C., Kuriyan, J., *Nature* 376, 745, 1995.
- [33] Kissinger, C. R., Parge, H. E., Knighton, D. R., Lewis, C. T., Pelletier, L. A., Tempczyk, A., Kalish, V. J., Tucker, K. D., Showalter, R. E., Moomaw, E. W., Gastinel, L. N., Habuka, N., Chen, X. H., Maldonado, F., Barker, J. E., Bacquet, R., Villafranca, J. E., *Nature* 378, 641, 1995.
- [34] Griffith, J. P., Kim, J. L., Kim, E. E., Sintchak, M. D., Thomson, J. A., Fitzgibbon, M. J., Fleming, M. A., Caron, P. R., Hsiao, K., Navia, M. A., *Cell*, 82, 507, 1995.
- [35] Knöfel, T., Sträter, N., *Nature Struct. Biol.* 6, 448, 1999.
- [36] Aquino, M. A. S., Lim, J.-S., Sykes, A. G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 429, 1994.
- [37] Lindqvist, Y., Johansson, E., Kaija, H., Vihko, P., Schneider, G., *J. Mol. Biol.* 291, 135, 1999.
- [38] Guddat, L. W., McAlpine, A. S., Hume, D., de Jersey, J., Hamilton, S., Martin, J. L., *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* 55, 1462, 1999.
- [39] Uppenberg, J., Lindqvist, F., Svensson, C., Ek-Rylander, B., Andersson, G., *J. Mol. Biol.* 290, 201, 1999.
- [40] Klabunde, T., Sträter, N., Krebs, B., Witzel, H., *FEBS Lett.* 367, 56, 1995.
- [41] Ljusberg, J., Ek-Rylander, B., Andersson, G., *Biochem. J.* 343, 63, 1999.
- [42] Merckx, M., Pinkse, M. W., Averill, B. A., *Biochemistry* 38, 9914, 1999.
- [43] Merckx, M., Averill, B. A., *J. Am. Chem. Soc.* 121, 6683, 1999.
- [44] Wang, X., Ho, R. Y. N., Whiting, A. K., Que Jr., L., *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9235, 1999.
- [45] Grote, M., Schwerdtfeger, C., Wiermann, R., Reichelt, R., Witzel, H., *Ann. Bot.* 82, 235, 1998.
- [46] Del Pozo, J. C., Allona, I., Rubio, V., Leyva, A., De La Pena, A., Aragoncillo, C., Paz-Ares, J., *Plant J.* 19, 579, 1999.
- [47] Hayman, A. R., Jones, S. J., Boyde, A., Foster, D., Colledge, W. H., Carlton, M. B., Evans, M. J., Cox, T. M., *Development* 122, 3151, 1996.
- [48] Nordahl, J., Andersson, G., Reinholt, F. P., *Calcif. Tissue Int.* 63, 401, 1998.
- [49] Heinegard, D., Andersson, G., Reinholt, F. P., *Ann. N Y Acad. Sci.* 760, 213, 1995.
- [50] Reinholt, F. P., Hultenby, K., Heinegard, D., Marks, Jr., S. C., Norgard, M., Andersson, G., *Exp. Cell Res.* 251, 477, 1999.
- [51] Schindelmeiser, J., Münstermann, D., Witzel, H., *Histochemistry* 87, 13, 1987.
- [52] Hayman, A. R., Bune, A. J., Bradley, J. R., Rashbass, J., Cox, T. M., *J. Histochem. Cytochem.* 48, 219, 2000.
- [53] Sträter, N., Jasper, B., Scholte, M., Krebs, B., Duff, A. P., Langley, D. B., Han, R., Averill, B. A., Freeman, H. C., Guss, J.M., *J. Mol. Biol.* 351, 233, 2005.
- [54] Waratrujiwong, T., Krebs, B., Spener, F., Visoottiviset, P., *FEBS Journal* 273, 1649, 2006.
- [55] Vogel, A., Börchers, T., Marcus, K., Meyer, H. E., Krebs, B., Spener, F., *Archives Biochem. Biophys.* 401, 164, 2002.
- [56] Truong, N. T., Naseri, J. I., Vogel, A., Rompel, A., Krebs, B., *Archives Biochem. Biophys.* 440, 38, 2005.
- [57] Naseri, J. I., Truong, N. T., Hörentrup, J., Kuballa, P., Vogel, A., Rompel, A., Spener, F., Krebs, B., *Archives Biochem. Biophys.* 432, 25, 2004.
- [58] Belle, C., Gautier-Luneau, I., Karmazin, L., Pierre, J.-L., Albertyl, S., Krebs, B., Bonin, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* 3087, 2002.
- [59] Albertyl, S., Schnieders, D., Jancso, A., Gadjia, T., Krebs, B., *Eur. J. Inorg. Chem.* 6, 1400, 2002.
- [60] Albertyl, S., Averbuch-Pouchet, M. T., Belle, C., Krebs, B., Pierre, J.-L., Saint-Aman, E., Torelli, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* 6, 1457, 2001.
- [61] Rompel, A., Gerdemann, C., Vogel, A., Krebs, B., in: *Inorganic Chemistry Highlights*, Wiley VCH, Weinheim 2002, pp. 155 ff.
- [62] Kitajima, N., Fujisawa, K., Moro-oka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8975, 1989.
- [63] Eicken, C., Zippel, F., Büldt-Karentzopoulos, K., Krebs, B., *FEBS Lett.* 436, 293, 1998.
- [64] Gaykema, W. P., Volbeda, A., Hol, W. G., *J. Mol. Biol.* 187, 255, 1986.
- [65] Hazes, B., Magnus, K. A., Bonaventura, C., Bonaventura, J., Dauter, Z., Kalk, K. H., Hol, W. G., *Protein Sci.* 2, 597, 1993.
- [66] Cuff, M. E., Miller, K. I., van Holde, K. E., Hendrickson, W. A., *J. Mol. Biol.* 278, 855, 1998.
- [67] Klabunde, T., Eicken, C., Sacchettini, J. C., Krebs, B., *Nat. Struct. Biol.* 5, 1084, 1998.
- [68] Lerch, K., *J. Biol. Chem.* 257, 6414, 1982.
- [69] Gielens, C., De Geest, N., Xin, X. Q., Devreese, B., Van Beeumen, J., Preaux, G., *Eur. J. Biochem.* 248, 879, 1997.
- [70] Ito, N., Phillips, S. E. V., Stevens, C., Ogel, Z. B., McPherson, M. J.; Keen, J. N., Yadav, K. D. S., Knowles, P. F., *Nature* 350, 87, 1991.
- [71] Rompel, A., Fischer, H., Meiwes, D., Büldt-Karentzopoulos, K., Dillinger, R., Tuczec, F., Witzel, H., Krebs, B., *J. Biol. Inorg. Chem.* 4, 56, 1999.
- [72] Eicken, C., Krebs, B., Sacchettini, J. C., *Curr. Opin. Struct. Biol.* 9, 677, 1999.
- [73] Volbeda, A., Hol, W. G. J., *J. Mol. Biol.* 209, 249, 1989.
- [74] Salvato, B., Santamaria, M., Beltramini, M., Alzueta, G., Casella, L., *Biochemistry* 37, 14065, 1998.
- [75] Solomon, E. I., Lowery, M. D., *Science* 259, 1575, 1993.

- [76] Solomon, E. I., Sundaram, U. M., Machonkin, T. E., *Chem. Rev.* 96, 2563, 1996.
- [77] Moro-oka, Y., Fujisawa, K., Kitajima, N., *Pure Appl. Chem.* 67, 241, 1995.
- [78] Holland, P. L., Tolman, W. B., *Coord. Chem. Rev.* 192, 855, 1999.
- [79] Itoh, S., Taki, M., Nakao, H., Holland, P. L., Tolman, W. B., Que Jr., L., Fukuzumi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 398, 2000.
- [80] Walker, J. R., Ferrar, P. H., *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 15, 457, 1998.
- [81] Boss, P. K., Gaudner, R. C., Janssen, B.-J., Ross, G. S., *Plant Mol. Biol.* 27, 429, 1995.
- [82] Vaughn, K. C., Lax, A. R., Duke, S. O., *Physiol. Plant* 72, 659, 1988.
- [83] Ueda, T., Nakao, M., Tanaka, Y., Kusumi, T., Nishino, T., *Science* 290, 1163, 2000.
- [84] Karlin, K.D., Kaderli, S.; Zuberbühler, A.D. *Acc. Chem. Res.* 30, 139, 1997.
- [85] Fox, S.; Karlin, K. D. *Active Oxygen in Biochemistry* (Eds. J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman), Chapman & Hall: Glasgow, Scotland 1995, pp. 188 ff.
- [86] Kitajima, N.; Tolman, W.B. *Prog. Inorg. Chem.* 43, 419, 1995.
- [87] Tolman, W.B. *Acc. Chem. Res.* 30, 227, 1997.
- [88] Solomon, E.I.; Tuzek, F.; Root, D.E.; Brown, C.A. *Chem. Rev.* 94, 827, 1994.
- [89] Kitajima, N.; Moro-oka, Y. *Chem. Rev.* 94, 737, 1994.
- [90] Karlin, K.D.; Tyeklár, Z. *Adv. Inorg. Biochem.* 9, 123, 1994.
- [91] Kitajima, N.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2665, 1993.
- [92] Sorrell, T.N. *Tetrahedron* 45, 3, 1989.
- [93] Tyeklár, Z.; Karlin, K.D. *Acc. Chem. Res.* 22, 241, 1989.
- [94] Krebs, B., Merkel, M., Rompel, A., Catechol oxidase and biomimetic approaches, *J. Argent. Chem. Soc.* 92, 1, 2004.
- [95] Karlin, K.D.; Tyeklár, Z.; Farooq, A.; Jacobson, R.R.; Sinn, E.; Lee, D.W.J.; Bradshaw, E.; Wilson, L.J. *Inorg. Chim. Acta* 182, 1, 1991.
- [96] Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Fujimoto, C.; Moro-oka, Y.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T. Toriumi, K.; Tatsumi, K.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1277, 1992.
- [97] Hu, Z.; George, G.N.; Gorun, S.M. *Inorg. Chem.* 40, 4812, 2001.
- [98] Koderer, M.; Katayama, K.; Tachi, Y.; Kano, K.; Hirota, S.; Fujinami, S.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 11006, 1999.
- [99] Santagostini, L.; Gullotti, M.; Monzani, E.; Casella, L.; Dillinger, R.; Tuzek, F. *Chem. Eur. J.* 6, 519, 2000.
- [100] Gentshev, P.; Lüken, M.; Möller, N.; Rompel, A.; Krebs, B. *Inorg. Chem. Commun.* 4, 753, 2001.
- [101] Neves, A.; Rossi, L.M.; Horn Jr., A.; Vencato, I.; Bortoluzzi, A.J.; Zucco, C.; A. S. Mangrich, *Inorg. Chem. Comm.* 2, 334, 1999.
- [102] Neves, A.; Rossi, L.M.; Vencato, I.; Drago, V.; Haase, W.; Werner, R. *Inorg. Chim. Acta* 281, 111, 1998.
- [103] Oishi, N.; Nishida, Y.; Ida, K.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2847, 1980.
- [104] Casellato, U.; Tamburini, S.; Vigato, P.A.; de Stefani, A.; Vidali, M.; Fenton, D.E. *Inorg. Chim. Acta* 69, 45, 1983.
- [105] Malachowski, M.R.; Davidson, M.G. *Inorg. Chim. Acta* 162, 199, 1989.
- [106] Karlin, K.D.; Gultneh, Y.; Nicholson, T.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* 24, 3727, 1985.
- [107] Ackermann, J.; Meyer, F.; Kiefer, E.; Pritzkow, H. *Chem. Eur. J.* 8, 247, 2002.

Manuscrito recibido el 24 de setiembre de 2007.

Aceptado el 11 de octubre de 2007.

PRESENTACIÓN DEL DR. RICHARD ERNST COMO ACADÉMICO HONORARIO

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El día 4 de noviembre de 2006, en el marco de un acto realizado en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), y en el que nuestra Academia estuvo representada por su Vice-Presidente, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, se concretó la incorporación del Dr. Richard Ernst como Académico Honorario, culminando de esta manera su designación formal, que había sido propuesta por nuestro plenario académico poco tiempo antes. Parece pues oportuno presentar una breve semblanza de nuestro nuevo Académico.

Richard Robert Ernst nació en Winterthur, Suiza en 1933. En la época en que cursaba sus estudios secundarios se sintió inicialmente atraído muy fuertemente por la música y luego por la Química. Y al terminar sus estudios medios, inició la carrera de Química en la famosa Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) de Zürich, en la que recibió su diploma de Ingeniero Químico en 1956. Luego de finalizar su servicio militar, comenzó a trabajar en su Tesis Doctoral bajo la supervisión de Hans H. Günthard, un joven profesor de la ETH que había estudiado Física y Química en paralelo, y cuyas clases lo habían entusiasmado durante su carrera universitaria. Ya en esa época y junto con un compañero de laboratorio, Hans Primas, comenzó a trabajar en resonancia magnética nuclear (RMN) de alta resolución, un campo que estaba prácticamente en su infancia durante esa época.

Los primeros experimentos exitosos en este campo habían sido realizados en los Estados Unidos de N. A. en 1945, y en forma independiente en los grupos de Felix Bloch en Stanford y de Edgard Mills Purcell en Harvard. Ya en 1950 la metodología comenzó a aplicarse para la resolución de problemas químicos, y en 1952 sus descubridores recibieron el Premio Nobel de Física.

Una limitación fundamental en los tiempos iniciales de la técnica de RMN era su relativamente baja sensibilidad. Y este fue el campo que comenzaron a abordar Ernst y Primas, tanto desde el punto de vista del desarrollo de nuevo instrumental como del bagaje teórico necesario para encarar y analizar experimentos con ese nuevo equipamiento. Entre otras cosas, lograron generar campos magnéticos altamente homogéneos junto con diversas otras mejoras instrumentales. Finalmente, llegaron a diseñar un prototipo de instrumento de RMN que comenzó a ser fabricado por la empresa suiza Trüb-Täuber, y que alcanzó rápida difusión en toda Europa.

Después de estos primeros e importantes éxitos experimentales y teóricos, que permitieron novedosos avances de esta técnica, Ernst finalizó su Tesis Doctoral en 1962.

Inmediatamente se trasladó a los EEUU de N.A. donde, entre 1963 y 1968, trabajó en los laboratorios que la empresa Varian Associates tenía en Palo Alto y en la que estaban trabajando diversos científicos muy famosos y conocidos de aquella época. Juntamente con Weston A. Anderson, generaron en poco tiempo avances notables en la tecnología de RMN. Entre otras cosas, lograron aumentar en más de diez órdenes de magnitud la sensibilidad de la metodología y la aplicación de la técnica matemática de la transformada de Fourier al análisis de las complejas señales obtenidas en las medidas experimentales, amplió rápidamente el rango de núcleos que pudieron ser estudiados con esta técnica. Como consecuencia, y si bien Varian inicialmente se resistió a construir instrumentos que incorporaran el nuevo concepto de transformada de Fourier, el primer instrumento de este tipo, construido por Bruker, apareció en el mercado internacional ya en 1969.

Durante sus últimos dos años en los EEUU, Ernst trabajó fuertemente en el desarro-

llo de métodos computacionales aplicables a la espectroscopia y al análisis de datos espectroscópicos y a la utilización de sistemas instrumentales fuertemente automatizados.

En 1968 retornó a Suiza, volviendo a instalarse en la ETH de Zürich, donde ocupó diversos cargos docentes hasta que en 1976 fue designado Profesor de Fisicoquímica, cargo que mantuvo hasta su retiro en 1998. En Zürich comenzó a formar una numerosa pléyade de brillantes discípulos y colaboradores, continuando sus trabajos en torno a la resonancia magnética nuclear, comenzando entonces con el desarrollo de la RMN bi- y tri-dimensional. Estos estudios y trabajos sentaron la base para la aplicación futura del método al campo de la medicina diagnóstica, que comenzó a profundizarse muchos años después, constituyéndose actualmente en una metodología médica fundamental. A partir de 1976, y en colaboración con un colega de la ETH, el profesor Kurt Wüthrich, comenzaron a aplicar la espectroscopia de RMN bidimensional y tridimensional al estudio de biomoléculas en solución, trabajos que significaron el inicio de este tipo de estudios estructurales, que además llevaron su actividad al estudio de la dinámica intramolecular, y que culminaron con la entrega del Premio Nobel de Química-2002 a Wüthrich *por el desarrollo de la espectroscopia de RMN para la determinación de estructuras tridimensionales de macromoléculas biológicas en solución*.

A partir de 1990, se desempeñó como Presidente del Consejo Científico de la ETH, tarea en la que también demostró incansable entusiasmo y empeño.

Finalmente, en 1991 Richard Ernst fue galardonado con el Premio Nobel de Química precisamente por sus importantes contribuciones al desarrollo de la metodología de RMN de alta resolución.

En la actualidad esta metodología ha alcanzado un desarrollo tal que hace posible determinar la estructura tridimensional de compuestos orgánicos o inorgánicos, como también de proteínas y otras biomoléculas en solución, con una precisión comparable a la que se logra en el caso de compuestos cristalinos utilizando la difracción de rayos X.

Richard Ernst ha dejado una muy importante cantidad de publicaciones científicas originales, muchas de las cuales permiten un interesante y apasionante seguimiento de la evolución de la moderna espectroscopia de RMN. Asimismo, es miembro de numerosas instituciones académicas y científicas, entre otras la American Physical Society, La National Academy of Sciences de los EEUU de NA, la Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, la Royal Society of Chemistry, la Academia de Ciencias de Rusia, la Academia Coreana de Ciencia y Tecnología y la Academia de Ciencias Islámica. Aparte del Premio Nobel ha recibido muchos otros premios internacionales de importancia y ha sido designado Doctor Honorario de numerosas Universidades europeas.

Adicionalmente, a su continuado interés y pasión por la Química, Richard Ernst suma un gran amor por la música y ha llegado a ser también un importante e internacionalmente reconocido coleccionista de arte asiático, especialmente de pinturas y escritos tibetanos, fundamentalmente de corte religioso y litúrgico. Por otra parte, ha llevado un largo y feliz matrimonio, en un hogar bendecido por la presencia de tres hijos.

Por todo lo expuesto, y teniendo en cuenta la trascendencia y el valor de su obra científica, y el impacto de su labor creadora que se extiende incólume hasta nuestros días, nuestra Academia se siente muy orgullosa y extremadamente feliz de poder tenerlo entre sus miembros.

II

ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES"

- AÑO 2006 -

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS

Raúl A. Lopardo

Vicepresidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Por la justificada ausencia de nuestro Presidente, el Dr. Alejandro Jorge Arvia, tengo el honor de ocupar este estrado para pronunciar las breves palabras de práctica en esta grata circunstancia, como es el Acto de entrega de Premios «Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales».

Abusando de vuestra paciencia, permítanme recordar que nuestra Academia fue creada el 26 de marzo de 1874. Medio siglo después, el 16 de junio de 1926, adquirió autonomía como institución civil con sus propios estatutos y disposiciones reglamentarias sancionados por el Gobierno Nacional.

De acuerdo con lo establecido en esos estatutos, sus fines son los de «una asociación civil, de carácter científico, con personería jurídica, cuya finalidad es propender al adelanto, desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus tecnologías, con el objeto de contribuir al progreso de la Nación».

Está integrada por hasta cuarenta Académicos Titulares, con sede en la República Argentina, que se reúnen regularmente para considerar aspectos vinculados con el panorama científico tecnológico, relaciones nacionales e internacionales, propuestas de candidatos a premios, solicitudes de auspicios para reuniones científicas, organización de sesiones públicas, organización de actividades de educación científica, organización de conferencias y otorgamiento de becas, entre muchos otros temas de interés. Los Académicos Titulares forman parte de tres Secciones:

- de Matemática, Física y Astronomía
- de Ingeniería
- de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas.

Además, la Academia cuenta con Académicos Honorarios, Eméritos y Académicos Correspondientes en el país y en el exterior. Entre las

personalidades que han honrado esta Institución es preciso recordar a dos científicos que obtuvieron el Premio Nobel siendo Miembros Titulares de la Academia: Bernardo A. Houssay y Luis F. Leloir, así como a César Milstein, que fuera Miembro Correspondiente en el Reino Unido y luego Académico Honorario desde 1984. Otros ganadores del Premio Nobel que integraron o integran la Academia son Albert Einstein, Severo Ochoa, Ilya Prigogine, Jean Roche, Antoni Zygmund, James W. Cronin, Leon M. Lederman y Frederick Sanger.

Entre sus más conocidos logros, se reconoce que la Academia tuvo decisiva acción en la fundación del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), que fuera aprobada el 5 de febrero de 1958 por las autoridades nacionales.

Desde 1934 tiene bajo su dependencia (compartida con el CONICET) el Instituto de Botánica Darwinion, cuya sede, situada en la localidad de San Isidro, fuera donada por el Académico Titular Cristóbal Hicken. El IBODA está dedicado especialmente a estudios taxonómicos de la flora argentina y posee un herbario con más de 600.000 ejemplares, existiendo una importante y valiosa cantidad de material del siglo XIX.

Otro tema de gran importancia para la Academia es el otorgamiento de becas. Por ello, en el año 1999 se instituyó el programa de becas «Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales», destinado a jóvenes investigadores que realizan sus trabajos de tesis doctoral en universidades o centros de investigación de nuestro país. Asimismo, tiene a su cargo el programa de becas «In libris carpe rosam», destinadas a estudiantes de la Universidad de Buenos Aires menores de 22 años. Estas becas, originadas en una donación de los hermanos Marcelo y Paulo Barroso Mastronardi, llevan esos nombres y son otorgadas en Matemática y en Ciencias Biológicas. El año pasado se ha agregado además la beca «Eduardo

Acto realizado el 17 de noviembre de 2006.

Gros" para la realización de una tesis doctoral en Química Orgánica, con fondos donados por la familia de este ex Presidente de nuestra Academia y finalmente, se ha recientemente establecido la beca "Cristóbal Hicken", para realizar una tesis doctoral en Biología Molecular y Sistemática de Plantas Vasculares.

Entre las actividades vinculadas con educación y divulgación de la ciencia y la tecnología, merecen destacarse:

- los acuerdos suscriptos con la Academia de Ciencias del Instituto de Francia y con la Academia Chilena de Ciencias, en ambos casos con la colaboración del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación, con el objetivo de fortalecer la educación en ciencia y en tecnología en los niveles primario y secundario. La importancia de estos acuerdos radica en que la Academia participe en el acercamiento de las ciencias a los niños y jóvenes. Al respecto, se llevaron a cabo ya numerosas acciones, tales como seminarios de alfabetización, experiencias piloto, conferencias de divulgación científica, talleres y otorgamiento de auspicio a cursos y simposios,
- una mención especial cabe al programa "La main à la pâte" (manos a la obra), desarrollado en Francia, que contribuye a la renovación de la enseñanza de las ciencias en la escuela primaria. Este Programa se inició en 1996 por iniciativa de Georges Charpak, premio Nobel de Física en 1992. El proyecto tiene como eje poner en prácticas los lineamientos establecidos por los físicos George Charpak, Pierre Lená e Yves Quére, autores de la experiencia mencionada, que representa una aventura pedagógica innovadora que se está aplicando en todo el mundo, incluyendo muchos países de América Latina, y que convirtió a los chicos en investigadores y a las aulas en laboratorios. Durante el presente año se firmó la renovación del acuerdo entre la Academia de Ciencias del Instituto de Francia y nuestra Academia, para implementar en escuelas argentinas primarias ese exitoso programa, que se basa en los siguientes principios: 1) Los niños observan un objeto o un fenómeno del mundo real, cercano y sensible y experimentan con él. 2) En el curso de las investigaciones, los niños argumentan y razonan, exponen y discuten sus ideas y resultados, construyendo sus conocimientos, ya que una actividad meramente manual no basta. 3) Las actividades propuestas a los alumnos por el maestro están organizadas en secuencia y con miras a una progresión de los aprendizajes. 4) Un volumen mínimo de dos horas por semana está dedicado a un mismo tema durante varias semanas. 5) Se garantiza una continuidad de las actividades y los métodos pedagógicos sobre el conjunto

de la escolaridad. 6) Cada uno un cuaderno de experiencias con sus propias palabras. 7) El objetivo mayor es una apropiación progresiva de conceptos científicos y de técnicas operatorias, acompañados por una consolidación de la expresión escrita y oral. 8) Tanto las familias como, a veces, el barrio son solicitados para el trabajo realizado en clase. 9) Localmente, algunos colaboradores científicos (universitarios o investigadores) acompañan el trabajo de la clase poniendo a disposición sus habilidades. La experiencia piloto se inició en la provincia de Corrientes y durante los dos últimos años se ha tenido ya respuesta positiva a esos primeros pasos,

- en el marco del Ciclo de Difusión Científica de esta Academia, es menester destacar que se han desarrollado a lo largo del presente año nueve conferencias, con la finalidad de acercar al público en general temas de relevancia e interés científico y tecnológico, en distintas localidades del país y con entrada libre y gratuita. Para ello se cuenta con Miembros de la Academia y científicos con habilidad y gusto personal por las actividades de difusión, dirigidas a un público general interesado, no especializado,

- en respuesta a la solicitud del ministro de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación, se entregaron ya varios guiones escritos por académicos para la página web del Ministerio, destinados a incentivar la vocación en ciencia y tecnología en los estudiantes secundarios argentinos,

- se ha establecido ya en forma de programa especial de la Academia, el Proyecto de capacitación para la enseñanza de las ciencias, dirigido a profesores y alumnos avanzados de la carrera del Profesorado en Física, Química y Ciencias Biológicas. Consiste en el dictado de un programa de cursos en las siguientes áreas: "La Ciencia de los Materiales", "La Ciencia de la Vida", "Química Sustentable" y "La matemática y las ciencias de la naturaleza". Con gran esfuerzo de la Academia se desarrolló el año pasado el curso para formación de formadores en «Química Sustentable» en la ciudad de Mendoza, con la Universidad Nacional de Cuyo, contando con cuarenta asistentes de Argentina y diversos países de América latina, seleccionados bajo rigurosos criterios. Su éxito nos alentó a repetir esa experiencia en el presente año en la ciudad de Bahía Blanca con el apoyo de la Universidad Nacional del Sur. En este segundo caso se contó con el auspicio del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación, la Dirección General de Cultura y Educación de la provincia de Buenos Aires y la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires y el auspicio de la Fundación YPF y la Interamerican Network of Academies of

Sciences (IANAS). Es interesante mencionar que se ha firmado un convenio con el Ministerio de Educación y Cultura de la provincia de Corrientes para realizar dos cursos propuestos por la Academia durante el año 2007, conjuntamente con la Universidad Nacional del Nordeste,

• se encuentra en etapa de elaboración un texto titulado "El agua en la Argentina. Una vista desde la Academia", que en aproximadamente 400 páginas pretende exponer diversos aspectos vinculados al conocimiento, uso, control y preservación de este vital elemento finito y vulnerable.

En los países donde no hay una enseñanza científica de calidad en los niveles primario y secundario, el desarrollo de la capacidad científica nacional se encuentra en situación crítica. El mundo en su conjunto está evolucionando hoy tan rápidamente que el personal docente, como los trabajadores de la mayoría de las demás profesiones, debe admitir que su formación inicial no le bastará ya para el resto de su vida. A lo largo de su existencia, los profesores tendrán que actualizar y perfeccionar sus conocimientos y técnicas.

El equilibrio entre la competencia en la disciplina que se dicta y los recursos pedagógicos debe respetarse cuidadosamente, pues habitualmente, mientras se reprocha al sistema descuidar la pedagogía, es evidente que su privilegiado tratamiento en cursos de formación docente ha dado como resultado profesores con un conocimiento insuficiente de la asignatura que enseñan.

Volviendo al tema que hoy nos convoca en este ámbito, cabe mencionar que uno de los aspectos de mayor importancia para nuestra Academia es el reconocimiento a la excelencia. Por ello, la Academia otorga anualmente, en actos como el presente, premios a científicos o ingenieros que se hayan destacado por sus aportes y contribuciones científicas o tecnológicas en el ámbito nacional. Estos premios cubren las diferentes áreas temáticas representadas en la entidad.

La Academia comenzó a otorgar premios a científicos destacados en 1926 y desde 1992 cada Sección propone hasta tres premios por año, cuya denominación y área son definidas por sus miem-

bros. Los jurados para cada premio, integrados por académicos y especialistas invitados muy calificados, analizan rigurosamente las propuestas de candidatos remitidas anualmente por más de un centenar de instituciones argentinas.

El presente año es una circunstancia especial, pues por primera vez en la historia prolongada de la Academia el Plenario ha decidido otorgar el máximo galardón con carácter de "Premio Estímulo", estableciendo a los candidatos una edad máxima de cuarenta años. Como surge de su denominación, la Academia pretende que el premio sirva como estímulo para continuar en la senda de la producción científica seria, responsable y generosa, en un entorno que privilegia usualmente otros tipos de éxito, mucho menos relevantes y mucho más mediáticos.

Deseo por lo tanto felicitar a los jóvenes talentosos que hoy en este acto reciben un merecido premio, por su trayectoria brillante, por su inteligencia y por su capacidad. Sin embargo, conociendo por experiencia las dificultades y exigencias que implican las tareas de investigación y desarrollo en general y en la República Argentina en particular, también quiero hacer el inevitable reconocimiento a la perseverancia, la dedicación y el sacrificio, muchas veces tanto o más importantes que las cualidades antes mencionadas para alcanzar el éxito que hoy se premia.

Finalmente, deseo extender esta felicitación en forma particularmente emotiva a los familiares y amigos de los galardonados. A los que hoy nos acompañan con su presencia y a todos aquellos que lamentablemente por el paso del tiempo, la distancia o circunstancias diversas, no han podido participar de este acto. A todos ellos quisiera referirme de modo muy especial, porque gran parte del éxito de los agasajados puede ser en ciertos casos fruto de su apoyo, su compañía, a veces de su sacrificio y muy frecuentemente de sus cualidades, afectos y contribuciones silenciosas. Estoy seguro que ellos también se sienten hoy muy orgullosos, legítimamente orgullosos. Tienen razón de estarlo. Se lo merecen.

NONLOCAL DIFFUSION EQUATIONS

Julio D. Rossi

Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, 1428 Buenos Aires, Argentina
jrossi@dm.uba.ar

Abstract

In this work we review some results concerning the asymptotic behaviour for nonlocal diffusion models of the form $u_t = J * u - u$ in the whole $\mathbb{R}^N$ or in a bounded smooth domain with Dirichlet or Neumann boundary conditions. In $\mathbb{R}^N$ we obtain that the long time behaviour of the solutions is determined by the behaviour of the Fourier transform J of near the origin, which is linked to the behaviour of J at infinity. If

$\hat{J}(\xi) = 1 - A|\xi|^\alpha + o(|\xi|^\alpha)$ ($0 < \alpha \leq 2$), the asymptotic behaviour is the same as the one for solutions of the evolution given by the $\alpha/2$ fractional power of the Laplacian. In particular when the nonlocal diffusion is given by a compactly supported kernel the asymptotic behaviour is the same as the one for the heat equation, which is a local model. Concerning the Dirichlet problem for the nonlocal model we prove that the asymptotic behaviour is given by an exponential decay to zero at a rate given by the first eigenvalue of an associated eigenvalue problem with profile an eigenfunction of the first eigenvalue. Finally, we analyze the Neumann problem and find an exponential convergence to the mean value of the initial condition.

Keywords: Nonlocal diffusion, fractional Laplacian, Dirichlet boundary conditions, Neumann boundary conditions.

2000 Mathematics Subject Classification. 35B40, 45A05, 45M05.

Resumen

Ecuaciones de difusión no locales. En este trabajo haremos una revisión de algunos resultados recientes sobre el comportamiento asintótico de problemas de difusión no-locales de la forma $u_t = J * u - u$ en todo $\mathbb{R}^N$ o en un dominio acotado con condiciones de borde de tipo Dirichlet o Neumann. En $\mathbb{R}^N$ se obtiene que el comportamiento asintótico de las soluciones está determinado por el comportamiento de la transformada de Fourier de J cerca del origen, dicho comportamiento está relacionado con el de J cerca de infinito. Si $\hat{J}(\xi) = 1 - A|\xi|^\alpha + o(|\xi|^\alpha)$ ($0 < \alpha \leq 2$), entonces el comportamiento asintótico es el mismo que el de las soluciones de la evolución que tiene como operador la potencia fraccionaria $\alpha/2$ del Laplaciano. En particular, cuando el operador no local tiene un núcleo de soporte compacto en comportamiento asintótico de las soluciones que es el mismo que el de las soluciones de la ecuación del calor, que es un modelo local. En cuanto al problema de Dirichlet para el operador no local se demuestra que se tiene un decaimiento exponencial a cero con una tasa dada por un primer autovalor y con un perfil dado por una autofunción asociada a este autovalor. Finalmente, también analizamos el problema de Neumann y demostramos la convergencia al valor medio de la condición inicial.

Palabras clave: Difusión no local, Laplaciano fraccionario, Condiciones de borde tipo Dirichlet, Condiciones de borde tipo Neumann.

2000 Mathematics Subject Classification. 35B40, 45A05, 45M05.

Introduction

The aim of this paper is to review some of the recent results obtained by the author contained in [8], see also [1], [2], [12], [13], [18] and [19].

We will study the asymptotic behaviour of solutions of a nonlocal diffusion operator in the whole $\mathbb{R}^N$ or in a bounded smooth domain with Dirichlet or Neumann boundary conditions.

First, let us introduce what kind of nonlocal diffusion problems we will consider. To this end, let $J: \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ be a nonnegative, radial function with $\int_{\mathbb{R}^N} J(r) dr = 1$.

Nonlocal evolution equations of the form

$$\begin{aligned} u_t(x, t) &= J * u - u(x, t) = \int_{\mathbb{R}^N} J(x-y) u(y, t) dy - u(x, t), \\ u(x, 0) &= u_0(x), \end{aligned} \quad (1.1)$$

and variations of it, have been recently widely used to model diffusion processes, see [3], [4], [5], [7], [10], [12], [16], [17], [20], [21] and [22]. As stated in [16], if $u(x, t)$ is thought of as the density of a single population at the point x at time t , and $J(x-y)$ is thought of as the probability distribution of jumping from location y to location x , then

$$(J * u)(x, t) = \int_{\mathbb{R}^N} J(x-y) u(y, t) dy$$

is the rate at which individuals are arriving to position x from all other places and

$$-u(x, t) = - \int_{\mathbb{R}^N} J(y-x) u(y, t) dy$$

is the rate at which they are leaving location x to travel to all other sites. This consideration, in the absence of external or internal sources, leads immediately to the fact that the density u satisfies equation (1.1).

Equation (1.1), is called nonlocal diffusion equation since the diffusion of the density u at a point x and time t does not only depend on $u(x, t)$, but on all the values of u in a neighborhood of x through the convolution term $J * u$. This equation shares many properties with the classical heat equation, $u_t = \Delta u$, such as: bounded stationary solutions are constant, a maximum principle holds for both of them and, even if J is compactly supported, perturbations propagate with infinite speed, [16]. However, there is no regularizing effect in general. For instance, if J is rapidly decaying (or compactly supported) the singularity of the source solution, that is a solution of (1.1) with initial condition a delta measure, $u_0 = \delta_0$, remains

with an exponential decay. In fact, this fundamental solution can be decomposed as $u(x, t) = e^{-t} \delta_0 + v(x, t)$ where $v(x, t)$ is smooth. In this way we see that there is no regularizing effect since the solution u of (1.1) can be written as $u = w * u_0 = e^{-t} u_0 + v * u_0$ with v smooth, which means that $u(t)$ is as regular as u_0 is, and no more.

Let us also mention in passing that our results have a probabilistic counterpart in the setting of Markov chains.

Main results

Let us now state our results concerning the asymptotic behaviour for equation (1.1), for the Cauchy, Dirichlet and Neumann problems.

- *The Cauchy problem* - We will understand a solution of (1.1) as a function $u \in C^0([0, +\infty); L^1(\mathbb{R}^N))$ that verifies (1.1) in the integral sense.

Our first result states that the decay rate as t goes to infinity of solutions of this nonlocal problem is determined by the behaviour of the Fourier transform of J near the origin. The asymptotic decays are the same as the ones that hold for solutions of the evolution problem with right hand side given by a power of the Laplacian.

In the sequel we denote by $\hat{f}$ the Fourier transform of f . Let us recall our hypothesis on the kernel J that we will assume throughout this paper,

$[(H)] J \in C(\mathbb{R}^N, \mathbb{R})$ is a nonnegative, radial function with

$$\int_{\mathbb{R}^N} J(r) dr = 1$$

This means that J is a radial density probability which implies obviously that $|\hat{J}(\xi)| \leq 1$

with $\hat{J}(0) = 1$, and we shall assume that $\hat{J}$ has an expansion of the form $\hat{J}(\xi) = 1 - A|\xi|^\alpha + o(|\xi|^\alpha)$ for $\xi \rightarrow 0$ ($A > 0$). Remark that in this case, (H) implies also that $0 < \alpha \leq 2$ and $\alpha \neq 1$ if J has a first momentum.

Theorem I. *Let u be a solution of (1.1) with initial condition such that*

$$u_0, \hat{u}_0 \in L^1(\mathbb{R}^N)$$

If there exist $A > 0$ and $0 < \alpha \leq 2$ such that

$$\hat{J}(\xi) = 1 - A|\xi|^\alpha + o(|\xi|^\alpha), \quad \xi \rightarrow 0,$$

then the asymptotic behaviour of $u(x, t)$ is given by

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} t^{N/\alpha} \max_x |u(x, t) - v(x, t)| = 0,$$

where v is the solution of

$$v_t(x, t) = -A(-\Delta)^{\alpha/2} v(x, t)$$

with initial condition $v(x, 0) = u_0(x)$. Moreover, we have

$$\|u(\cdot, t)\|_{L(\mathbb{R}^N)} \leq C t^{-N/\alpha},$$

and the asymptotic profile is given by

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \max_x |t^{N/\alpha} u(y t^{1/\alpha}, t) - \|u_0\|_{L^1} G_A(y)| = 0,$$

where $G_A(y)$ satisfies

$$\hat{G}_A(\xi) = e^{-A|\xi|^\alpha}$$

In the special case $\alpha = 2$, the decay rate is $t^{-N/2}$ and the asymptotic profile is a gaussian

$$G_A(y) = (4\pi A)^{N/2} \exp(-A|y|^2/4).$$

Note that in this case (that occurs, for example, when J is compactly supported) the asymptotic behaviour is the same as the one for solutions of the heat equation and, as happens for the heat equation, the asymptotic profile is a gaussian.

The decay in L^∞ of the solutions together with the conservation of mass give the decay of the L^p -norms by interpolation. As a consequence of Theorem I, we find that this decay is analogous to the decay of the evolution given by the fractional Laplacian, that is,

$$\|u(\cdot, t)\|_{L^p(\mathbb{R}^N)} \leq C t^{-\frac{N}{p}(1-\frac{1}{p})}$$

we refer to [11] for the decay of the L^p -norms for the fractional laplacian, see also [14] and [15] for finer decay estimates of L^p -norms for solutions of the heat equation.

Next we consider a bounded smooth domain $\Omega \subset \mathbb{R}^N$ and impose boundary conditions to our model.

- *The Dirichlet problem* - We consider the problem

$$\begin{aligned} u_t(x, t) &= \int_{\mathbb{R}^N} J(x-y) u(y, t) dy - u(x, t), & x \in \Omega, t > 0, \\ u(x, t) &= 0 & x \notin \Omega, t > 0, \\ u(x, 0) &= u_0(x), & x \in \Omega. \end{aligned}$$

(1.3)

In this model we have that diffusion takes place in the whole $\mathbb{R}^N$ but we impose that u vanishes outside Ω . This is the analogous of what is called Dirichlet boundary conditions for the heat equation. However, the boundary data is not understood in the usual sense. As for the Cauchy problem we understand solutions in an integral sense.

In this case we find an exponential decay given by the first eigenvalue of an associated problem and the asymptotic behaviour of solutions is described by the unique (up to a constant) associated eigenfunction.

Let $\lambda_1 = \lambda_1(\Omega)$ be given by

$$\lambda_1 = \inf_{u \in L^1(\Omega)} \frac{\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}^N} J(x-y) (u(x) - u(y))^2 dx dy}{\int_{\Omega} (u(x))^2 dx}$$

and ϕ_1 an associated eigenfunction (a function where the infimum is attained).

Theorem II. For every

$$u_0 \in L^1(\Omega)$$

there exists a unique solution u of (1.3) such that

$$u \in C([0, \infty); L^1(\Omega))$$

Moreover, if

$$u_0 \in L^2(\Omega)$$

solutions decay to zero as $t \rightarrow \infty$ with an exponential rate

$$\|u(\cdot, t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \|u_0\|_{L^2(\Omega)} e^{-\lambda_1 t}.$$

If u_0 is continuous, positive and bounded then there exist positive constants C and C^* such that

$$\|u(\cdot, t)\|_{L^\infty(\Omega)} \leq C e^{-\lambda_1 t}.$$

and

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \max_x |e^{\lambda_1 t} u(x, t) - C^* \phi_1(x)| = 0.$$

- *The Neumann problem* - Let us turn our attention to Neumann boundary conditions. We study

$$\begin{aligned} u_t(x, t) &= \int_{\Omega} J(x-y) (u(y, t) - u(x, t)) dy, & x \in \Omega, t > 0 \\ u(x, 0) &= u_0(x), & x \in \Omega. \end{aligned}$$

(1.8)

Again solutions are to be understood in an integral sense. In this model we have that the integral terms take into account the diffusion inside Ω . In fact, as we have explained the integral part of the equation takes into account the individuals arriving or leaving position x from other places. Since we are integrating in Ω , we are imposing that diffusion takes place only in Ω . The individuals may not enter nor leave the domain Ω . This is the analogous of what is called homogeneous Neumann boundary conditions in the literature.

Again in this case we find that the asymptotic behaviour is given by an exponential decay determined by an eigenvalue problem. Let β_1 be given by

$$\beta_1 = \inf_{u \in L^2(\Omega), \int_{\Omega} u = 0} \frac{\frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} J(x-y) (u(y) - u(x))^2 dx dy}{\int_{\Omega} (u(x))^2 dx}$$

Concerning the asymptotic behaviour of solutions of (1.8) our last result reads as follows:

Theorem III. *For every*

$$u_0 \in L^1(\Omega)$$

there exists a unique solution u of (1.8) such that

$$u \in C([0, \infty); L^1(\Omega))$$

This solution preserves the total mass in Ω

$$\int_{\Omega} u(y, t) dy = \int_{\Omega} u_0(y) dy.$$

Moreover, let

$$\varphi = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} u_0$$

be the mean value of the initial condition, then the asymptotic behaviour of solutions of (1.8) is described as follows: if

$$u_0 \in L^2(\Omega)$$

then

$$\|u(\cdot, t) - \varphi\|_{L^2(\Omega)} \leq e^{-\beta_1 t} \|u_0 - \varphi\|_{L^2(\Omega)},$$

and if u_0 is continuous and bounded there exist a positive constant C such that

$$\|u(\cdot, t) - \varphi\|_{L^\infty(\Omega)} \leq C e^{-\beta_1 t},$$

Comments

We will now devote some lines to comment on our results from the qualitative viewpoint, in order to give a clearer picture of the situation.

- Absence of regularization - As was said above, there is clearly NO regularizing effect, since the fundamental solution takes the form:

$$u(x, t) = e^{-t} \delta_0(x) + v(x, t).$$

The function v has no point singularity at $x=0$. Moreover, if

$$\hat{J} \in L^1(\mathbb{R}^N)$$

then

$$v \in C^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}_+)$$

This phenomenon is in sharp contrast with what happens for the heat equation, for which an initial condition like δ_0 is automatically regularized and the corresponding solution is C^∞ .

One could think that this situation is in some sense close to what happens in the subcritical fast-diffusion case: $u_t = \Delta(u^m)$, with $0 < m \leq (N-2)_+/N$. Indeed, it is proved in [6] that the solution with initial data $u_0 = \delta_0$ has a permanent singularity for all positive times, $u(x, t) = \delta_0(x) \otimes 1(t)$ which means that there is no diffusion at all for this special data.

But in fact, the nonlocal equation (1.1) is a little bit more interesting since some mass transfer occurs. Although the Dirac delta remains at $x=0$, its mass decays exponentially fast. Thus, total conservation of mass implies that this mass is redistributed in all the surrounding space, through the function $v(x, t)$.

This may be seen as a radiation phenomena, which is a feature shared by the fast diffusion equation in the case $(N-2)_+/N < m < 1$. When considering strong singularities of the kind $\infty \cdot \delta_0$ (see [9]), there is an explicit solution which reads

$$u(x, t) = \left(\frac{Ct}{|x|^2} \right)^{\frac{1}{1-m}}$$

Such a solution has also a standing singularity at $x=0$, but nevertheless radiation occurs. The only difference is that, in the fast diffusion situation, the singularity has an infinite mass, and the amount of mass spread into the surrounding space will eventually lead to $u(x, t) \rightarrow +\infty$ as $t \rightarrow \infty$ everywhere.

- Influence of the behaviour of J- Let us first notice that in the Cauchy problem, if J is compactly supported in $\mathbb{R}^N$, then it has a second momentum, $\int_{\mathbb{R}^N} |x|^2 J(x) dx < +\infty$, and since by symmetry the first momentum of J is null, we necessarily have

$$\hat{J}(\xi) = 1 - c|\xi|^2 + o(|\xi|^2), \quad \xi \rightarrow 0,$$

which implies an asymptotic behaviour of heat equation type, which is quite surprising since the Heat Equation is a local equation.

The same happens even if J is not compactly supported, but decreases sufficiently fast at infinity (roughly speaking, faster than $|x|^{-(N+2)}$). A well-known example is provided by the Gaussian law, namely in 1-D,

$$J(x) = e^{-x^2}, \quad \hat{J}(\xi) = e^{-|\xi|^2} = 1 - |\xi|^2 + o(|\xi|^2), \quad \xi \rightarrow 0.$$

In general, J may not have a second momentum, so that more general expansions may occur:

$$\hat{J}(\xi) = 1 - c|\xi|^\alpha + o(|\xi|^\alpha)$$

with $\alpha \in (0, 2]$, like it is the case for stable laws of index α (see [D], p.149). A typical example (in 1-D) is the Cauchy Law,

$$J(x) = \frac{1}{1+|x|^2}, \quad \text{where } \hat{J}(\xi) = 1 - |\xi| + o(|\xi|), \quad \xi \rightarrow 0.$$

Note that this example provides a J that does not have a first momentum but has nevertheless an expansion of the form $\hat{J}(\xi) = 1 - |\xi| + o(|\xi|)$. In these cases, we obtain that the asymptotic behaviour is given by the non-local fractional Laplace parabolic equation.

But more diffusions may be considered like for instance the case when

$$\hat{J}(\xi) \sim 1 - \xi^2 \ln \xi \quad \text{as } \xi \rightarrow 0.$$

This last case is really interesting since it can be shown that the asymptotic behaviour is still given by a solution of the Heat Equation, yet viewed in a different time scale. More precisely, if $\hat{J}$ is as above and v is the solution of the Heat Equation $v_t = (1/2)\Delta v$ with the same initial datum, then

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} (t \ln t)^{N/2} \max_x |u(x, t) - v(x, t \ln t)| = 0.$$

- On the diffusive effect of the equation - In the case when J has a moment of order 2, then

$$\hat{J}(\xi) = 1 - A|\xi|^2 + o(|\xi|^2)$$

where A is defined as follows:

$$-\frac{1}{2} D^2 \hat{J}(0) = \left(\frac{1}{2N} \int_{\mathbb{R}^N} x^2 J(x) dx \right) \text{Id} = A \cdot \text{Id}.$$

Since the first moment of J is null, its second moment measures the dispersion of J around its mean, which is zero. Now, the asymptotic behaviour of solutions to (1.1) is related to those of the heat equation with speed $c = A \wedge \{1/2\}$. This means that the more dispersed J is, the greater the speed.

This effect can be understood as follows: if J is not dispersed, then almost no diffusion occurs since $J * u \sim u$, the limit case being $J = \delta_0$ for which the equation becomes: $u_t = \delta_0 * u - u = 0$.

Thus for concentrated J 's, the diffusion effect is very small, which is also visible in the asymptotic behaviour since the speed of the Gaussian profile is also small.

On the contrary, when J is very dispersed, $(J * u)(x, 0, t)$ will take into account values of the density u situated at points "far" from x_0 so that a great diffusion effect occurs. This is reflected in the asymptotic Gaussian profile which has a great velocity.

- The frequency viewpoint - A simple way to understand our results in the Cauchy problem is the following: the asymptotic behaviour that we have found means that at low frequencies ($\xi \sim 0$), the operator is very much like the fractional Laplacian (usual Laplacian if $\alpha = 2$). Now, as time evolves, diffusion occurs and high frequencies of the initial data go to zero, this is reflected in the explicit frequency solution:

$$\hat{u}(\xi, t) = e^{(\hat{J}(\xi)-1)t} \hat{u}_0(\xi).$$

Indeed, if J is a L^1 function, then it happens that $\hat{J}(\xi) \rightarrow 0$ as $\xi \rightarrow \infty$, so that for $|\xi| \gg 1$, the high frequencies of u_0 are multiplied by something decreasing exponentially fast in time (this could be different in the case when J is a measure, but we do not consider such a case here).

Thus, roughly speaking, only low frequencies of the solution will play an important role in the asymptotic behaviour as $t \rightarrow \infty$, which explains why we obtain something similar to the fractional Laplacian equation (or heat equation) in the rescaled limit.

And in fact what it is done to prove Theorem I in [8] is precisely to separate the low frequencies where we use the expansion from the high frequencies that we control since they tend to zero fast enough in a suitable time scale.

- Asymptotics in bounded domains - In the case of bounded domains, the asymptotic behaviour of solutions is NOT related to the behaviour of $\hat{J}$ near zero. Indeed, this case is similar to the case when J is compactly supported, since the operator will not take into account values of u at $|x| = +\infty$. The asymptotic behaviour thus depends only on the eigenvalues of the operator (whether in Dirichlet or Neumann problems). However, if the domain is unbounded the behaviour of J at infinity may enter into play.

Possible extensions

Now we briefly comment on some possible extensions of our results.

1) First, concerning the Cauchy problem, one can study the behaviour of the solutions when the asymptotic expansion of $\hat{J}$ near the origin is not of the form $\hat{J}(\xi) = 1 - A|\xi|^\alpha + o(|\xi|^\alpha)$

2) An interesting problem to look at is to study diffusions given by kernels that depend on x and y and not only on $x-y$. In this case our results do not apply since the use of the Fourier transform was the key of our arguments. Also, let us remark that our proofs strongly rely on hypothesis (H). It is interesting to know up to what extend (H) is necessary.

3) Another interesting problem is to look at the Dirichlet or Neumann problems in unbounded domains, for example in a half-space. In this case it is not clear what the asymptotic behaviour should be.

4) Finally, one may try to analyze discrete in space versions of these problems (like the ones considered in [4]) and see if they behave as their continuous counterpart. We believe that this is an interesting issue in order to develop numerical approximations for these problems.

Acknowledgements

Partially supported by UBA X066, CONICET and ANPCyT PICT N° 05009.

The author want to thank M. Chaves, E. Chasseigne, L. Ignat, F. Andreu, J Mazon and J. Toledo for several interesting discussions.

Part of this work was done during a visit of the author to Universidad Autonoma de Madrid and to Univeritat de Valencia, Spain, he wants to thank for the warm hospitality found there.

References

- [1] F. Andreu, J. M. Mazon, J. D. Rossi and J. Toledo. Preprint.
- [2] F. Andreu, J. M. Mazon, J. D. Rossi and J. Toledo. Preprint.
- [3] P. Bates and A. Chmaj. *J. Statistical Phys.*, 95, 1119-1139, (1999).
- [4] P. Bates and A. Chmaj. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 150, 281-305, (1999).
- [5] P. Bates, P. Fife, X. Ren and X. Wang. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 138, 105-136, (1997).
- [6] H. Brezis and A. Friedman. *J. Math. Pures Appl.*, 62, 73-97, (1983).
- [7] C. Carrillo and P. Fife. *J. Math. Biol.* 50(2), 161-188, (2005).
- [8] E. Chasseigne, M. Chaves and J. D. Rossi. *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*. 86, 271-291, (2006).
- [9] E. Chasseigne and J. L. Vázquez. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 164(2), 133-187, (2002).
- [10] X. Chen. *Adv. Differential Equations*, 2, 125-160, (1997).
- [11] A. Córdoba and D. Córdoba. *Commun. Math. Phys.*, 249, 511-528, (2004).
- [12] C. Cortázar, M. Elgueta, J. D. Rossi and N. Wolanski. *J. Differential Equations*, 234, 360-390, (2007).
- [13] C. Cortázar, M. Elgueta, J. D. Rossi and N. Wolanski. *To appear in Archive for Rational Mechanics and Analysis*.
- [14] J. Duoandikoetxea and E. Zuazua. *C. R. Acad. Sci. Paris S'ér. I Math.*, 315(6), 693-698, (1992).
- [15] M. Escobedo and E. Zuazua. *J. Funct. Anal.*, 100(1), 119-161, (1991).
- [16] P. Fife. *Trends in nonlinear analysis*, 153-191, Springer, Berlin, 2003.
- [17] P. Fife and X. Wang. *Adv. Differential Equations* 3(1), 85-110, (1998).
- [18] L. I. Ignat and J. D. Rossi. *To appear in Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*.
- [19] L. I. Ignat and J. D. Rossi. Preprint.
- [20] L. Silvestre. *Indiana Univ. Math. J.* 55(3), 1155-1174, (2006).
- [21] X. Wang. *J. Differential Equations*, 183, 434-461, (2002).
- [22] L. Zhang. *J. Differential Equations* 197(1), 162-196, (2004).

Manuscrito recibido el 6 de agosto de 2007.

Aceptado el 10 de octubre de 2007.

EXTRACCIÓN DE CARACTERÍSTICAS BIOINSPIRADAS BASADAS EN UN MODELO CORTICAL AUDITIVO

Hugo L. Rufiner^{1,2}, César E. Martínez^{1,2}, Diego H. Milone¹, John Goddard³

¹Laboratorio de Señales e Inteligencia Computacional (SINC), Depto. Informática
Facultad de Ingeniería y Cs. Hídricas - Universidad Nacional del Litoral,
CC 217, Ciudad Universitaria, Paraje El Pozo, S3000 Santa Fe, Argentina
Tel: +54 (342) 457-5233 x 148, lrufiner@fich.unl.edu.ar

²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Argentina

³Depto. de Ingeniería Eléctrica - UAM-Iztapalapa, México

Resumen

El empleo de métodos de procesamiento de señales de representación inspirados ha permitido mejorar el desempeño de los sistemas de representación que tratan de emular algunos aspectos de la representación humana. A partir de técnicas recientes como el representante de componentes independientes o las representaciones ralas es posible lograr una representación de la señal de voz con características muy similares a las obtenidas de representaciones a nivel de la corteza auditiva primaria. En este trabajo se presenta una nueva representación para la señal de voz, basada en los campos receptivos espectro-temporales, y se aplica por primera vez a un problema de clasificación de fonemas. Los resultados obtenidos mejoran notablemente los de las representaciones auditivas tempranas, e incluso los del enfoque clásico basado en los coeficientes cepstrales en escala de Mel. Se analiza también estas representaciones corticales frente al ruido aditivo.

Palabras claves: representaciones ralas, representaciones de componentes independientes, representaciones corticales auditivas, reconocimiento del habla.

Abstract

Bioinspired feature extraction by means of auditory cortical model. The use of biologically inspired, feature extraction methods has improved the performance of artificial systems that try to emulate some aspect of human communication. Recent techniques, such as independent component analysis and sparse representations, have made it possible to undertake speech signal analysis using features similar to the ones found experimentally at the primary auditory cortex level. In this work, a new type of speech signal representation, based on the spectro-temporal receptive fields, is presented, and a problem of phoneme classification is tackled for the first time using this representation. The results obtained are compared, and found to greatly improve both an early auditory representation and the classical front-end based on Mel frequency cepstral coefficients. Additive noise robustness analysis is also performed.

Key words: Sparse representations, independent component analysis, auditory cortical representation, speech recognition.

1. Introducción

El desarrollo de nuevas técnicas para el análisis y la representación de señales promete superar algunas de las limitaciones de los métodos clásicos en problemas reales con señales complejas, tales como los relacionados con el recono-

cimiento de la voz humana. A partir de estas *representaciones no convencionales* se pueden plantear soluciones alternativas para problemas como el de limpieza de ruido o el de reconocimiento automático del habla. Se han encontrado importantes conexiones entre la manera en la que el

cerebro procesa las señales sensoriales y algunos de los principios que sustentan estos nuevos enfoques [8, 19].

En el proceso de comunicación humana, el oído interno –a nivel de la cóclea– realiza un complejo análisis tiempo-frecuencia y codifica una serie de pistas significativas en las descargas del nervio auditivo. Estas representaciones auditivas tempranas, o *espectrogramas auditivos*, han sido extensamente estudiadas y se dispone de modelos matemáticos y computacionales que permiten estimarlas adecuadamente [4].

A pesar del conocimiento que se tiene acerca de las representaciones auditivas tempranas, los principios que sustentan la representación de la señal de voz a niveles sensoriales más altos –como en la *corteza auditiva primaria* (AI)– son todavía objeto de estudio [20]. Entre estos principios se pueden destacar: la existencia de muy pocos elementos activos para lograr la representación de cualquier señal y la independencia estadística entre estos elementos. Utilizando ambos principios es posible entonces plantear un modelo para las representaciones corticales, lográndose correlaciones importantes con las características de las representaciones reales obtenidas experimentalmente [11, 12].

Para obtener este modelo cortical se utilizan técnicas relacionadas con el *análisis de componentes independientes* (ICA) y las *representaciones ralas* (SR) [6, 16]. Estas técnicas permiten emular el comportamiento de las neuronas corticales mediante el concepto de *campo receptivo espectro-temporal* (STRF) [21]. Se puede definir un STRF (en términos de su descripción tiempo-frecuencia) como el estímulo óptimo requerido para que una neurona cortical auditiva responda con la mayor activación posible. Para su estimación a partir de datos reales de la actividad neuronal en mamíferos se utilizan diferentes métodos, como por ejemplo el de la *correlación inversa* [3].

En este trabajo se estima un diccionario óptimo de átomos bidimensionales a partir de las representaciones tiempo-frecuencia de los espectrogramas auditivos de señales de voz. Utilizando este diccionario de STRFs se emula la activación a nivel de la corteza auditiva a través del cálculo de una representación rala e independiente. La representación obtenida es luego utilizada en un experimento de clasificación de fonemas, diseñado para evaluar la conveniencia de esta representación.

Este trabajo se organiza como se explica a continuación. La Sección 2 presenta el modelo utilizado en el artículo para la representación de la señal de voz. En particular, en la Sección 2.3, se explica como esta representación puede asimi-

larse a la existente a nivel de la corteza auditiva primaria. La Sección 3 detalla los datos utilizados para los experimentos de clasificación, así como también los pasos seguidos para la obtención de los patrones de representación cortical. La Sección 4 expone los resultados obtenidos en la experimentación, junto a una discusión sobre los mismos. Finalmente, la Sección 5 resume los aportes de este trabajo y plantea los trabajos futuros en esta dirección.

2. Representaciones ralas y factoriales

2.1. Representaciones basadas en diccionarios discretos

Existen diferentes posibilidades para representar una señal mediante diccionarios discretos generales. Para el caso donde el diccionario constituye una transformación unitaria u ortogonal, las técnicas para encontrar la representación de una señal resultan particularmente sencillas. Esto se debe, entre otros aspectos, a que la representación es única. Sin embargo, para el caso general no ortogonal existen muchas representaciones posibles de una señal a partir de un único diccionario. En estos casos es posible seleccionar una representación adecuada en base a pautas o criterios adicionales. En el problema que nos ocupa, dos criterios útiles para lograr una representación de la señal con características “sensoriales” consisten en que la misma resulte rala e independiente [17]. Además, es posible también encontrar el diccionario óptimo en términos de estos criterios [18].

Un código ralo es aquel que representa la información en términos de un número pequeño de descriptores tomados de un conjunto grande [18]. Esto quiere decir que sólo una pequeña fracción de los elementos del código son utilizados activamente para representar un patrón típico. En términos numéricos, esto significa que la mayoría de los elementos son cero, o “casi” nulos, la mayor parte del tiempo [9, 10].

Es posible definir varias medidas o normas que permitan cuantificar cuan rala es una representación, por ejemplo a través de la norma ℓ_0 o la norma ℓ_1 . Una forma alternativa de evaluar este tipo de representaciones es a través de su distribución de probabilidad. En general se trata de distribuciones con un valor de la curtosis positivo grande. Esto se traduce en que poseen un pico muy agudo en cero y colas largas a ambos lados. Un ejemplo es el caso de la distribución laplaciana. En el contexto estadístico resulta relativamente sencillo incluir aspectos relacionados con la independencia de los coeficientes, lo que conecta este enfoque con ICA [16].

A continuación se presentará una descripción formal de un método estadístico que permite estimar un diccionario óptimo y la representación correspondiente¹.

2.2. Representaciones ralas y factoriales óptimas

Sea $\vec{x} \in R^N$ una señal a representar en términos de un diccionario $\vec{\Phi}$, de tamaño $N \times M$, y un conjunto de coeficientes $\vec{a} \in R^M$. De este modo, la señal puede describirse como:

$$\vec{x} = \sum_{\gamma \in \Gamma} \vec{\phi}_{\gamma} a_{\gamma} + \vec{\varepsilon} = \vec{\Phi} \vec{a} + \vec{\varepsilon}, \quad (1)$$

donde $\vec{\varepsilon} \in R$ es un término de ruido aditivo y $M \geq N$. El diccionario $\vec{\Phi}$ está compuesto por una colección de ondas o funciones parametrizadas

$(\vec{\phi}_{\gamma})_{\gamma \in \Gamma}$, donde cada onda $\vec{\phi}_{\gamma}$ es un átomo de la representación.

A pesar de que (1) parece muy simple, el problema consiste en que para el caso más general $\vec{\Phi}$, $\vec{a}$ y $\vec{\varepsilon}$ son desconocidos, y por lo tanto puede haber un número infinito de posibles soluciones. Más aún, en el caso sin ruido (cuando $\vec{\varepsilon} = \vec{0}$) y para $\vec{\Phi}$ dado, si hay más átomos que la cantidad de muestras de $\vec{x}$, o si los átomos no forman una base, entonces existe más de una representación posible para la señal. Para recuperar la unicidad se requiere entonces un método para seleccionar sólo una de estas representaciones. En este caso —a pesar de que se trata de un sistema lineal— los coeficientes seleccionados para ser parte de la solución generalmente poseen una relación no lineal con los datos $\vec{x}$. Para el caso completo y sin ruido, la relación entre los datos y los coeficientes es lineal y está dada por $\vec{\Phi}^{-1}$. Para las transformaciones clásicas, como la transformada discreta de Fourier, el cálculo de esta inversa se simplifica porque $\vec{\Phi}^{-1} = \vec{\Phi}^*$ (con $\vec{\Phi} \in C^{N \times M}$ y $\Phi^*(i, j) = \overline{\Phi(j, i)}$).

Cuando $\vec{\Phi}$ y $\vec{x}$ son conocidos, una forma interesante de elegir el conjunto de coeficientes $\vec{a}$ entre todas las posibles representaciones, consiste en encontrar aquellos a_i que hacen la representación tan rala e independiente como sea posible. Para que la representación obtenida sea rala, puede suponerse que cada coeficiente a_i po-

see una distribución de probabilidad con curtosis positiva. Además, suponiendo la independencia estadística de los a_i , la distribución *a priori* conjunta satisface:

$$P(\vec{a}) = \prod P(a_i) \quad (2)$$

El sistema descrito por (1) puede ser visto también como un *modelo generativo*, o sea un modelo para generar los datos $\vec{x}$. Siguiendo la terminología acostumbrada en el campo de ICA, esto significa que la señal $\vec{x} \in R^N$ se genera a partir de un conjunto de fuentes a_i (en la forma de un vector de estado $\vec{x} \in R^M$) utilizando una matriz de mezcla $\vec{\Phi}$ (de tamaño $N \times M$, con $M \geq N$), e incluyendo un término de ruido aditivo $\vec{\varepsilon}$ (gaussiano, en la mayoría de los casos).

El vector de estado $\vec{a}$ puede ser estimado a partir de la distribución *posterior*:

$$P(\vec{a} | \vec{\Phi}, \vec{x}) = \frac{P(\vec{x} | \vec{\Phi}, \vec{a}) P(\vec{a})}{P(\vec{x} | \vec{\Phi})}. \quad (3)$$

De esta forma, una estimación *maximum a posteriori* de $\vec{a}$ sería:

$$\vec{\hat{a}} = \arg \max_{\vec{a}} [\log P(\vec{x} | \vec{\Phi}, \vec{a}) + \log P(\vec{a})]. \quad (4)$$

Cuando $P(\vec{a} | \vec{\Phi}, \vec{x})$ es suficientemente suave, el máximo puede encontrarse por el método de gradiente ascendente. La solución depende de las formas funcionales asignadas a las distribuciones del ruido y de los coeficientes, originando diferentes métodos para encontrar los coeficientes. Lewicki y Olshausen [14] propusieron el uso de una distribución *a priori* laplaciana con parámetro β_i :

$$P(a_i) = \alpha \exp(-\beta_i |a_i|), \quad (5)$$

donde α es una constante de normalización. Utilizando esta distribución, en conjunto con la suposición de ruido aditivo gaussiano $\vec{\varepsilon}$, se obtiene la siguiente regla de actualización para $\vec{a}$:

$$\Delta \vec{a} = \vec{\Phi}^T \vec{\Lambda}_{\vec{\varepsilon}} \vec{\varepsilon} - \vec{\beta}^T |\vec{a}|, \quad (6)$$

donde $\vec{\Lambda}_{\vec{\varepsilon}}$ es la inversa de la matriz de covarianza del ruido $E\{\vec{\varepsilon}^T \vec{\varepsilon}\}$, con $E\{\cdot\}$ significando al valor esperado.

¹ Por razones de simplicidad se describe sólo el caso unidimensional, aunque en el artículo se utilizan patrones bidimensionales.

El valor de $\bar{\Phi}$ puede estimarse maximizando la siguiente función objetivo [14]:

$$\hat{\Phi} = \arg \max_{\Phi} [L(\bar{x}, \bar{\Phi})], \quad (7)$$

donde $L = E\{\log P(\bar{x}|\bar{\Phi})\}_{P(\bar{x})}$ es la verosimilitud de los datos. Esta verosimilitud puede encontrarse marginalizando la siguiente distribución condicional de los datos, dado el diccionario y los coeficientes, junto con la distribución a priori de los coeficientes:

$$P(\bar{x}|\bar{\Phi}) = \int_{R^M} O(\bar{x}|\bar{\Phi}, \bar{a}) P(\bar{a}) d\bar{a}, \quad (8)$$

donde la integral está definida sobre el espacio de estados M -dimensional de $\bar{a}$.

La función objetivo en (7) puede maximizarse utilizando gradiente ascendente a partir de la siguiente regla de actualización para la matriz $\bar{\Phi}$ [1]:

$$\Delta \bar{\Phi} = \eta \bar{\Lambda}_\varepsilon E\{\bar{\varepsilon} \bar{a}^T\}_{P(\bar{a}|\bar{\Phi}, \bar{x})}, \quad (9)$$

donde η , en el rango (0, 1), es la tasa de aprendizaje.

De esta forma iterativa, pueden obtenerse tanto el diccionario $\bar{\Phi}$ como los coeficientes $\bar{a}$.

2.3. Representaciones corticales auditivas

Resulta conocido el principio por el cual los sistemas sensoriales adaptan sus propiedades

a la estadística de los estímulos naturales que operan sobre ellos (para realizar su función de manera óptima) [2]. Si se supone un modelo sencillo para describir estos estímulos, como el planteado en la ecuación (1), es posible entonces estimar sus propiedades a partir del enfoque estadístico presentado en la sección anterior.

El sistema auditivo temprano codifica las pistas importantes para la discriminación fonética, como las que pueden encontrarse en los espectrogramas auditivos. En esta representación –de más alto nivel que el acústico– se han eliminado también algunos aspectos “superfluos” de la señal de variación temporal de la presión sonora que llega al tímpano. Entre estos aspectos superfluos se encuentra, por ejemplo, la fase relativa entre algunas ondas acústicas [13]. Por ello, siguiendo el símil biológico, esta representación constituye un buen punto de partida para lograr otras más elaboradas.

La estimación de un diccionario de átomos bidimensionales $\bar{\Phi}$, correspondientes a características tiempo-frecuencia obtenidas a partir de datos $\bar{x}$ del espectrograma auditivo, resulta equivalente a las STRF de un grupo de neuronas corticales. De esta forma, el nivel de activación de cada neurona puede asimilarse con el valor de los coeficientes a_y en (1). La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del método utilizado para estimar esta representación cortical. Kording y cols. realizaron un análisis cualitativo de diccionarios obtenidos de manera similar y compararon sus propiedades favorablemente con las de los campos receptivos reales [12].

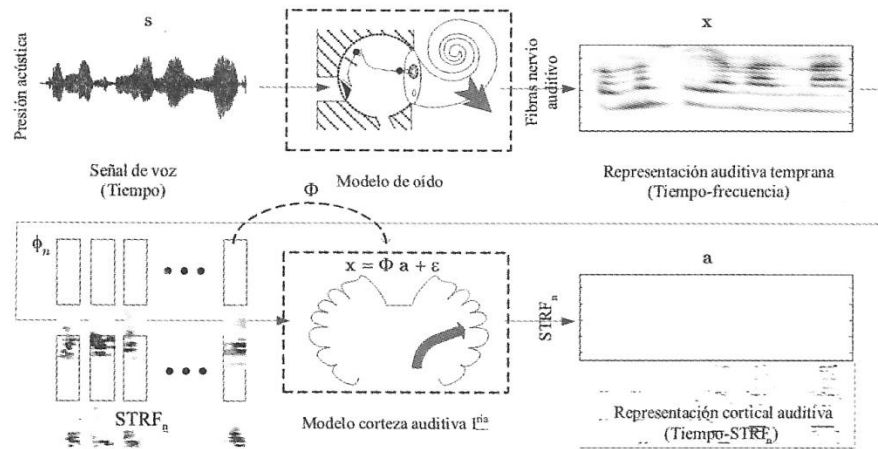


Fig. 1. Diagrama esquemático del método empleado para estimar la representación auditiva cortical.

3. Datos y experimentos

Se diseñó un experimento para clasificación de fonemas, de acuerdo a las consideraciones expuestas, para estimar el desempeño de un sistema que utilice una representación cortical para esta tarea. Para ello se utilizaron los datos de habla del conjunto de cinco fonemas altamente confundibles /b/, /d/, /jh/, /eh/, /ih/ de la región DR1 del corpus TIMIT [7] (Ver Tabla I).

Para cada una de las emisiones, muestreadas a 16 KHz, se calculó el correspondiente espectrograma auditivo utilizando el modelo auditivo temprano [22]. Luego se redujo la resolución frecuencial de los datos para disminuir la cantidad de dimensiones, obteniéndose espectrogramas auditivos de 64 coeficientes frecuenciales

Tabla I. Distribución de los patrones por clase para los datos de entrenamiento (TRN) y prueba (TST).

Fonema	TRN		TST	
	#	(%)	#	(%)
/b/	211	(3.26)	66	(3.43)
/d/	417	(6.45)	108	(5.62)
/jh/	489	(7.56)	116	(6.04)
/eh/	2753	(42.58)	799	(41.63)
/ih/	2594	(40.13)	830	(43.25)
Total	6464	(100.00)	1919	(100.00)

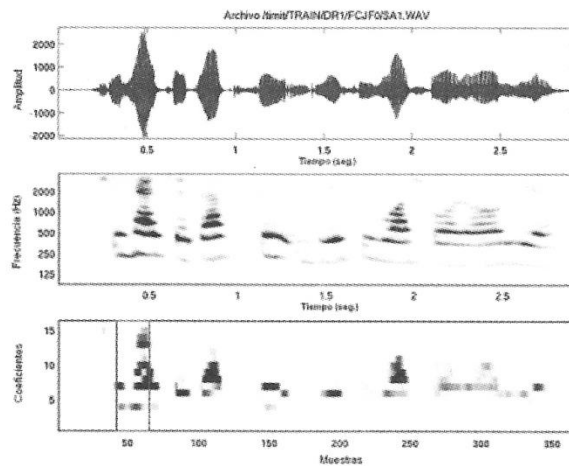


Fig. 2. Representaciones resultantes de las principales etapas en el proceso utilizado para generar los patrones espectro-temporales que sirven de base para obtener los STRFs: sonograma (arriba), espectrograma auditivo original (centro) y espectrograma de baja resolución (abajo). En esta última representación se ha marcado una sección correspondiente a la ventana deslizante, a partir de la cual se genera cada patrón tiempo-frecuencia.

por unidad de tiempo. Finalmente, por medio de una ventana deslizante de 32 mseg desplazada a intervalos de 8 mseg, se obtuvo el conjunto de patrones espectro-temporales para la estimación de los diccionarios. En la Fig. 2 se muestran las principales etapas de este proceso junto con las señales correspondientes.

A partir de estos patrones espectro-temporales se entrenaron diferentes diccionarios bidimensionales utilizando (9) [15]. Se realizaron pruebas para distintas configuraciones, para los casos completo y sobrecompleto.

Una vez estimados los STRF, se calcularon los coeficientes de activación de manera iterativa utilizando (6) a partir de los correspondientes espectrogramas auditivos de los fonemas. A los fines comparativos se calcularon también los *coeficientes cepstrales en escala de mel* (MFCC) con un coeficiente de energía (MFCC+E), de la manera usual para dos tramos consecutivos de la señal, resultando patrones en R^{28} [5].

En cada experimento, la clasificación se llevó a cabo utilizando una red neuronal artificial del tipo *perceptrón multicapa* (MLP). La arquitectura de la red consiste en una capa de entrada, donde el número de unidades de entrada depende de la dimensión de los patrones, una capa oculta, y una capa de salida con 5 unidades. El número de unidades en la capa oculta fue variando dependiendo del experimento.

Se realizaron también algunos experimentos preliminares a los fines de verificar la robustez de esta representación al ruido aditivo.

4. Resultados y discusión

En la Fig. 3 se muestra un ejemplo de algunas de las STRFs obtenidas. Este caso corresponde a un diccionario completo $\Phi \in R^{256 \times 256}$, utilizando patrones de 64×4 . Se pueden observar varios comportamientos típicos, que son útiles para discriminar entre diferentes fonemas. La posición relativa para cada elemento del diccionario está relacionada con su similitud con los otros elementos del diccionario (en términos de la norma ℓ_2 de sus diferencias). Es posible observar que las STRF parecen actuar como detectores de diferentes características fonéticas significativas para esta escala temporal, como por ejemplo frecuencias únicas, patrones estables de formantes, cambios en formantes, componentes sordas o ruidosas y patrones bien localizados en el tiempo o la frecuencia.

Los resultados de los experimentos descriptos en la sección anterior se detallan en la Tabla II. Como se puede observar en la tabla, los resultados de clasificación tanto para entrenamiento como para prueba son mejores que los

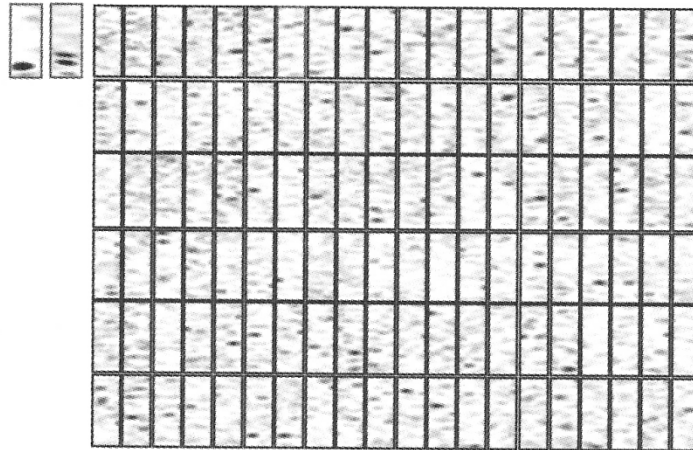


Fig. 3. Algunos campos receptivos espectro-temporales obtenidos a partir de patrones de las representaciones auditivas tempranas de 64×4 puntos. Las muestras de habla fueron tomadas de cinco fonemas del corpus de TIMIT, región DR1. Se muestran también, a modo de comparación, dos STRFs estimados a partir de datos reales de las neuronas de la corteza auditiva primaria en mamíferos (los casos más similares se hallan resaltados) [22]. Cada STRF tiene una altura de 4 KHz y un ancho de 32 mseg.

obtenidos al utilizar la representación auditiva temprana en forma directa. Para esta última representación, los resultados globales son aparentemente buenos; sin embargo, cuando se examinan las tasas de reconocimiento individuales para cada fonema (que aparecen en las columnas de la derecha de la tabla), sólo dos o tres fonemas están de hecho bien clasificados (ver experimentos N° 1-8). Este problema aparece por una solución correspondiente a un mínimo local que la representación cortical logra evitar (ver la dispar distribución de los patrones en la Tabla I).

Más aún, los resultados para la representación cortical son mejores que aquéllos obtenidos utilizando los MFCC, que es la representación clásicamente utilizada para esta tarea en los sistemas del estado del arte (ver experimentos N° 16 y 25 en la tabla). Otro aspecto importante es que, para las representaciones corticales, el desempeño del clasificador resulta satisfactorio inclusive para redes de arquitecturas relativamente pequeñas en relación con las dimensiones de los patrones. Este aspecto corrobora la hipótesis de que las clases son mejor separadas en este nuevo espacio de mayor cantidad de dimensiones, y de esta forma un clasificador más sencillo puede completar la tarea exitosamente.

Para evaluar la significancia estadística de estos resultados se consideró la probabilidad de que el error de clasificación para un clasificador dado e sea más pequeño que el error de otro tomado como referencia e_{ref} . Para realizar esta estimación, se supone la independencia estadística de los errores para cada tramo, y la distribución binomial de los errores se modela por medio de una distribución gaussiana (esto es posible porque se cuenta con un número suficientemente grande de tramos de prueba). De esta forma, si se compara el mejor resultado de la representación cortical con el de los MFCCs, se obtiene que $Pr(e_{ref} > e) > 92\%$.

Como una primera aproximación al análisis de la robustez de la representación lograda se realizaron una serie de experimentos en los cuales se agregó ruido blanco a los tramos de la señal de voz con diferentes relaciones señal/ruido (SNR). A continuación se evaluó el desempeño de la red entrenada con la versión sin ruido de los patrones a partir de la versión contaminada de los mismos. El resultado puede observarse en la Figura 4. Puede apreciarse que la representación cortical resulta más robusta para relaciones señal/ruido de entre ∞ y 10 dB.

Tabla II. Tasas de reconocimiento de tramos de fonemas para los experimentos de clasificación con MLP utilizando las representaciones obtenidas a partir de modelos auditivos tempranos, representaciones corticales obtenidas de la activación de las STRFs, y MFCCs (se han resaltado los mejores resultados).

Nº	Experimento		Red	TRN	TST	/b/	/d/	/jh/	/eh/	/ih/
1	Auditiva	64x4	256/4/5	45.84	44.76	0.00	0.00	6.90	100.00	6.27
2			256/8/5	44.35	43.25	0.00	0.00	4.31	100.00	3.13
3			256/16/5	64.28	65.03	0.00	0.00	9.48	94.99	57.59
4			256/32/5	68.92	69.67	0.00	0.00	100.00	95.87	54.82
5			256/64/5	70.70	72.69	0.00	0.00	83.62	72.34	86.75
6			256/128/5	70.50	72.17	4.55	0.00	62.93	84.73	76.14
7			256/256/5	72.15	73.74	0.00	0.00	97.41	85.23	74.82
8			256/512/5	69.21	71.76	0.00	0.00	100.00	94.49	60.96
9	Cortical	64x4	256/4/5	77.04	75.72	40.91	56.48	97.41	84.86	69.16
10			256/8/5	79.64	77.64	46.97	62.96	93.97	84.86	72.77
11			256/16/5	75.60	76.08	65.15	51.85	97.41	89.99	63.73
12			256/32/5	79.72	74.73	65.15	67.59	98.28	79.22	68.80
13			256/64/5	87.27	76.86	74.24	66.67	95.69	88.24	64.82
14			256/128/5	100.00	78.37	72.73	70.37	96.55	78.35	77.35
15			256/256/5	98.10	77.07	65.15	71.30	91.38	87.11	67.11
16			256/512/5	99.92	79.16	71.21	69.44	92.24	80.35	78.07
17	Cortical	64x4x2	512/4/5	78.65	73.79	48.48	59.26	86.21	85.61	64.58
18			512/8/5	80.62	75.51	63.64	59.26	98.28	85.36	65.90
19			512/16/5	78.65	74.26	54.55	53.70	99.14	82.98	66.63
20			512/32/5	82.58	75.66	62.12	66.67	95.69	85.11	66.02
21			512/64/5	87.27	75.87	54.55	65.74	98.28	83.48	68.43
22			512/128/5	84.72	75.98	65.15	56.48	95.69	84.23	68.67
23			512/256/5	81.37	76.55	65.15	62.96	95.69	86.86	66.63
24			512/512/5	82.64	76.32	65.15	61.11	97.41	77.97	74.70
25	MFCC+E	14+14	28/28/5	77.39	77.28	46.51	75.38	91.11	80.56	74.40

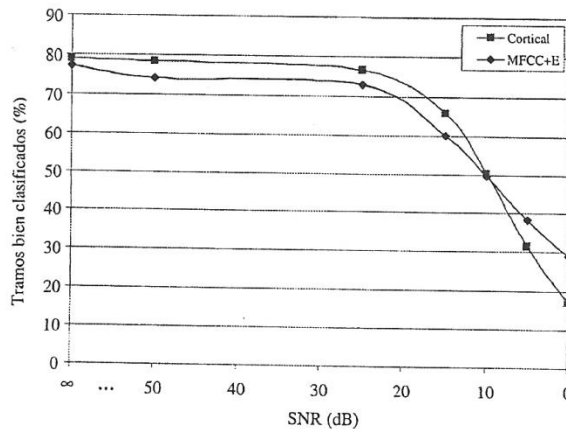


Fig. 4. Tasa de reconocimiento de tramos de fonemas bien clasificados por el MLP entrenado con diferentes representaciones (corticales y MFCCs) en función de la relación señal/ruido. La arquitectura empleada es la que obtuvo mejor desempeño en los experimentos con señales sin ruido (256/512/5).

Harpur [9] realizó algunos experimentos sencillos de clasificación de fonemas sin ruido utilizando códigos de baja entropía, con coeficientes sólo positivos generados a partir de un banco de

filtros. Sin embargo, no se han reportado hasta ahora en la literatura experimentos utilizando modelos más complejos de los campos receptivos auditivos, como los mostrados en este trabajo.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha propuesto una nueva aproximación para la extracción de características de la señal de voz, basada en una inspiración biológica, y ésta se ha aplicado exitosamente en una tarea de clasificación de fonemas. La aproximación empleada encuentra primero una representación auditiva temprana de la señal de voz a nivel del nervio auditivo. Luego, a partir de estos espectrogramas auditivos del habla, se estima un diccionario óptimo para describirlos utilizando analogías bien establecidas con el comportamiento estadístico de los sistemas neurosensoriales biológicos.

El método encuentra un conjunto de átomos que pueden ser relacionados con los campos receptivos espectro-temporales de la corteza auditiva, y que probaron ser capaces de funcionar como detectores de características fonéticas importantes. Es interesante mencionar, por ejemplo, la detección de eventos basados en característi-

cas espectro-temporales altamente localizadas, así como segmentos relativamente estacionarios, diferentes tipos de evolución de formantes y zonas no armónicas.

Se entrenó un perceptrón multicapa como clasificador de fonemas, utilizando como patrones de entrada los de la representación provista por este método. Los resultados obtenidos mejoran tanto los de la representación auditiva temprana como los de los MFCCs tradicionalmente utilizados. Otro aspecto importante de destacar es la robustez de este tipo de representaciones en la presencia de ruido blanco auditivo, sin ningún tipo de procesamiento adicional. Aunque claramente se requiere más experimentación aún, el objetivo ha sido demostrar la viabilidad del método propuesto.

Entre las líneas a explorar en el futuro se pueden mencionar: la estimación de STRF con más datos y para distintas duraciones de las ventanas (por ejemplo, a nivel de sílabas), un análisis más exhaustivo de las pistas acústicas detectadas, experimentos con otros tipos de clasificadores, diferentes medidas de la calidad de las representaciones obtenidas, métodos alternativos para estimar los diccionarios y las activaciones, y diferentes maneras de aprovechar la robustez de la representación.

6. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a: la *Universidad Nacional del Litoral* (UNL-CAID 012-72), la *Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica* (ANPCyT-PICT 12700 & 25984) y el *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas* (CONICET) de Argentina y al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACYT) y la *Secretaría de Educación Pública* (SEP) de México, por el apoyo a la investigación que permitió realizar este trabajo.

Referencias

- [1] Abdallah, S.A., *Towards music perception by redundancy reduction and unsupervised learning in probabilistic models*. PhD Thesis, Department of Electronic Engineering, King's College London, 2002.
- [2] Barlow, H., *Network: Computation in Neural Systems*, 12, 241 (2001).
- [3] deCharms, R.C., Blake, D.T. and Merzenich, M.M., *Science*, 280, 1439 (1998).
- [4] Delgutte, B., *Physiological models for basic auditory percepts*. In H.H. Hawkins, T.A. McMullen, A.N Popper, and R.R. Fay (Eds.) *Auditory Computation*. Springer, New York, 1996.
- [5] Deller, J., Proakis, J. and Hansen, J., *Discrete Time Processing of Speech Signals*. Macmillan Publishing, New York, 1993.
- [6] Donoho, D.L., and Elad, M., *Proc.Natl. Acad. Sci.* 100, 2197 (2003).
- [7] DARPA TIMIT Acoustic-Phonetic Continuous Speech Corpus Documentation. Technical Report, National Institute of Standards and Technology, February 1993.
- [8] Greenberg, S. The ears have it: The auditory basis of speech perception. In *Proceedings of the International Congress of Phonetic Sciences*, volume 3, pages 34-41, 1995.
- [9] Harpur, G.F, *Low Entropy Coding with Unsupervised Neural Networks*. PhD thesis, Department of Engineering, University of Cambridge, Queens' College, February 1997.
- [10] Hyvärine, A., *Sparse code shrinkage: Denoising of nongaussian data by maximum-likelihood estimation*. Technical Report, Helsinki University of Technology, 1998.
- [11] Klein, D.J., Konig, P. and Kording, K.P., *J. Appl. Signal Process.* 2003, 659 (2003).
- [12] Kording, K.P., Konig, P. and Klein, D.J., *Learning of sparse auditory receptive fields*. In *Proc. of the International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN '02)*, volume 2, pages 1103-1108, Honolulu, HI, United States, May 2002.
- [13] Oh-Wook Kwon and Te-Won Lee, *Signal Processing*, 84, 1005 (2004).
- [14] Lewicki, M.S., and Olshausen, B.A., *J. Opt. Soc. Amer.* 16, 158 (1999).
- [15] Lewicki, M.S. and Sejnowski, T.J., *Learning overcomplete representations*. In *Advances in Neural Information Processing 10 (Proc. NIPS'97)*, pages 556-562. MIT Press, 1998.
- [16] Oja, E. and Hyvarinen, A. *Independent Component Analysis: A Tutorial*. Helsinki University of Technology, Helsinki, 2004.
- [17] Olshausen, B.A., *Sparse codes and spikes*. In R. P. N. Rao, B. A. Olshausen, and M. S. Lewicki (Eds.), *Probabilistic Models of the Brain: Perception and Neural Function*, chapter 13. MIT Press, 2001.
- [18] Olshausen, B.A. and Field, D.J., *Nature*, 381, 607 (1996).
- [19] Rufiner, H.L., Goddard, J., Rocha, L.F. and Torres, M.E., *Physica A* 367, 231 (2006).
- [20] Simon, J.Z., Didier, A., Depireux, A., Klein, D.J., Fritz, J.B. and Shamma, S.A., *Neur. Comput.* 19, 583 (2007).
- [21] Theunissen, F.E., Sen, K. and Doupe, A.J., *J. Neurosci.* 20, 2315 (2000).
- [22] Yang, X., Wang, K. and Shamma, S.A., *IEEE Trans. Inf. Theory*, 38, 824 (1992).

Manuscrito recibido el 10 de agosto de 2007.
Aceptado el 21 de setiembre de 2007.

ESTUDIO SISMOLÓGICO E HISTÓRICO DEL TERREMOTO DE SAN JUAN, ARGENTINA, DEL 15 DE ENERO DE 1944

Patricia Alvarado^{1,2,*} y Mauro Sáez²

¹CONICET

²Departamento de Geofísica y Astronomía, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de San Juan.

*Tel.: (0264) 423-4129. E-mail: alvarado@unsj.edu.ar (P. Alvarado)

Resumen

La región de los Andes que comprende a la ciudad de San Juan, Argentina, es una de las regiones de fallamiento más sísmicamente activa del mundo. Cuatro terremotos ocurridos en 1894, 1944, 1952 y 1977 entre 30°S y 32°S mostraron gran tamaño y provocaron gran destrucción. A partir de registros históricos del terremoto de 1944 hemos determinado los parámetros de la fuente sísmica para este evento. El terremoto del 15 de enero de 1944 ($M_w=7.0$) tuvo una localización epicentral en la zona de transición entre la Precordillera Oriental caracterizada por deformación de piel fina y las Sierras Pampeanas más occidentales caracterizadas por deformación de piel gruesa. Utilizando primeros arribos de ondas P, modelado de las formas de ondas telesísmicas de largo período y el estudio de fases de profundidad hemos caracterizado un mecanismo focal de fallamiento inverso para el terremoto de 1944 (con rumbo N45°E, buzamiento 35° al sureste y dirección de desplazamiento 110°). La función de fuente indica un momento sísmico de $M_0=3.34 \times 10^{19}$ Nm que se liberó muy cerca de la superficie en 10 segundos y como un solo pulso de energía, a una profundidad de 11 km aproximadamente. Estos parámetros proporcionan nuevos elementos para discutir la deformación neotectónica en la zona de la falla inversa de La Laja y estimar el peligro sísmico de la región de San Juan.

Palabras Clave: fuente sísmica, terremotos históricos, corteza andina, Precordillera

Abstract

Seismological and historical study of the 15 January 1944 San Juan, Argentina, earthquake. The backarc region of the Andes in the vicinity of San Juan, Argentina, is one of the most seismically active regions in the world. Four large damaging crustal earthquakes occurred between 30°S and 32°S in 1894, 1944, 1952 and 1977. We have determined the seismic source parameters for the 1944 earthquake, using historic paper seismograms. The earthquake on 15 January 1944 had an epicentral location between the eastern thin-skinned Precordillera fold and thrust belt and the thick-skinned Sierras Pampeanas basement-cored uplifts. Using P-wave first motions, long-period teleseismic P waveform modeling, and depth phases we constrained a thrust-fault focal mechanism for the 1944 event (strike N45°E, dip 35° to the southeast, and rake 110°) with $M_0=3.34 \times 10^{19}$ Nm and $M_w=7.0$. The best focal depth is 11 km corresponding to a simple source time function with one pulse of moment release of 10-s duration. These new determinations help to understand the neotectonics in the vicinity of the La Laja thrust fault and put more constraints for the estimation of the seismic hazard in the region of San Juan.

Keywords: seismic source, historical earthquake, Andean backarc crust, Precordillera

1. Introducción y Sismotectónica Regional

La elevada actividad sísmica del trasarco andino entre 28°S y 33°S es el resultado de la convergencia entre la placa oceánica de Nazca y la placa continental Sudamericana a una velocidad

de 6.3 cm/año en dirección ~N80°E [38] (Figura 1a).

En esta región, la placa de Nazca subduce a ~100 km de profundidad y se extiende por varios cientos de kilómetros al este antes de retomar

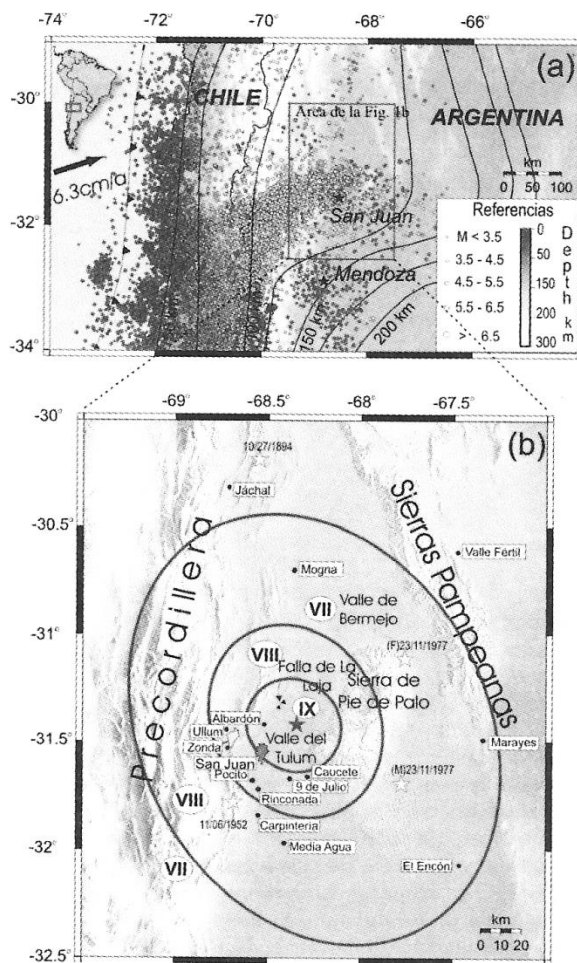


Fig. 1. (a) Mapa de ubicación mostrando la localización de los sismos PDE-NEIC durante los últimos 10 años (1994 - 2004). Los contornos indican la profundidad aproximada de la placa de Nazca subductada [8]. También se muestra la velocidad relativa de convergencia entre las placas basada en GPS [38] y la localización de la dorsal de Juan Fernández. (b) Provincias tectónicas, grandes terremotos históricos de [27] (estrellas), y contornos del mapa de intensidades sísmicas de la Escala Mercalli Modificada (MM) para el terremoto de 1944 (M_w 7.0). Los puntos negros son las localidades y los valores de intensidad MM en las localidades alrededor de San Juan [30, 33, 13]. Note que los valores máximos de intensidad MM comprenden San Juan y Albardón para el evento de 1944. Las flechas indican la ruptura de 6-8 km de ruptura superficial co-sísmica a lo largo de la falla de La Laja causada por el terremoto de 1944 [11]. También se muestran los eventos precursor (F) y principal (M) del terremoto más reciente de 1977 (M_w 7.5) de Caucete, San Juan [34, 42, 27] (modificado de Alvarado et al. 2006 [3]).

su descenso en el manto. El proceso de horizontalización de la placa de Nazca subductada se inició hace aproximadamente 8-10 Ma [31, 37] y ha sido correlacionado con la migración hacia al este del arco volcánico, la intensa deformación de piel fina en Precordillera y el levantamiento de los bloques de basamento de las Sierras Pampeanas en la región andina de trasarco [31, 37] (Figura 1). Actualmente, un gran número de sismos que ocurren a una profundidad de ~100 km permiten definir la posición horizontal de la placa subductada en Argentina alrededor de 31°S, en notable coincidencia con la proyección hacia el continente de la dorsal oceánica de Juan Fernández [5, 8, 25, 66] (Figura 1a) y con la localización de los mayores terremotos destructivos de poca profundidad (< 30 km) en la región andina de trasarco. En 1894, 1944, 1952 y 1977 ocurrieron grandes terremotos asociados con la deformación de Precordillera y Sierras Pampeanas, causando gran destrucción y víctimas fatales en los alrededores de la ciudad de San Juan, Argentina (Figura 1b).

La Precordillera constituye un sistema de fajas plegadas y corridas con deformación de piel fina que conforman el frente orogénico de la cordillera de Los Andes [46] (Figura 1). Basado en los depósitos, edad y estilo de deformación, ha sido dividida para su estudio en Precordillera Occidental, Central y Oriental [46, 4] (Figura 2). La Precordillera Central y Occidental representan una serie de cadenas angostas, principalmente paleozoicas, con valles longitudinales y levantadas por importantes fallas inversas de rumbo aproximadamente N-S con vergencia al este [46, 65, 32] (Figura 2). La Precordillera Oriental está formada por rocas paleozoicas, triásicas y cenozoicas con estructuras de piel gruesa y piel fina y numerosas fallas inversas con vergencia al oeste [46, 67] (Figura 2). Más hacia al este, la provincia tectónica de Sierras Pampeanas contiene bloques de basamento cristalino precámbricos-paleozoicos, levantados, inclinados y plegados por fallas inversas con un estilo similar a la deformación observada en las estructuras Larámide del oeste de Norteamérica [30] (Figura 2). La Precordillera y las Sierras Pampeanas son separadas por cuencas que incluyen valles como Bermejo y Tulum, los cuales reciben sedimentos de los Andes y cuyas estructuras han sido probablemente formadas y controladas por la actividad tectónica de las Sierras Pampeanas [67, 33]. El Valle de Tulum comprende a la ciudad de San Juan, con una población de ~400 mil habitantes además de otros pueblos más pequeños a su alrededor (Figura 1b y 2). Esta zona de transición entre las estructuras de la Precordillera y las Sierras Pampeanas corresponde a la región de mayor devas-

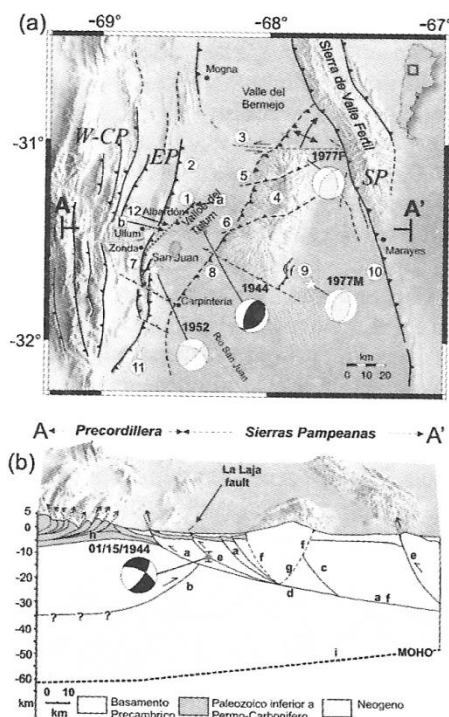


Fig. 2. (a) Mapa del área epicentral del terremoto de San Juan de 1944 mostrando la topografía y las fallas más importantes de la región. Las soluciones de los mecanismos focales para los terremotos de 1944 (M_w 7.0), 1952 (M_w 6.8) y 1977 (M_w 7.5) [42], se muestran como proyección inferior, indicando el color oscuro los cuadrantes compresionales. A 31.4°S se muestra la localización del perfil mostrado en (b). Los epicentros de los terremotos históricos corresponden a INPRES [27]. Los símbolos representan: (1) falla de La Laja, (2) Sierra Villicum – Las Tapias, (3) Lineamiento Norte del Pie de Palo, (4) Sierra Pie de Palo, (5) Megafractura Guayampa – Lima, (6) Megafractura Del Molle, (7) Sierra Chica de Zonda, (8) Sutura, (9) Sistema de falla Niquizanga, (10) Falla de Valle Fértil, (11) Sierra Pedernal, (12) Lineamiento LANDSAT [56], (a) escarpa de falla de 1944 (La Laja), (b) escarpa de falla 1944 (Ullum), (W-CP) Precordillera Central y Occidental, (EP) Precordillera Oriental, (SP) Sierras Pampeanas. Referencias geológicas en Fig. (b). (b) Vista 3D y perfil a los 31.4°S en el perfil A-A' (Fig. a). Proyección vertical del mecanismo focal y profundidad focal del terremoto de 1944. Note la concordancia entre la proyección en superficie del sismo y la falla de La Laja, la cual buza hacia el suroeste. Una barra de error muestra las incertidumbres en la profundidad focal para la mayor liberación del momento sísmico. Símbolos y referencias: (a) [54, 55], (b) [57], (c) [41, 42], (d) [50], (e) [49], (f) [67], (g) [35], (h) [65], (i) [2] (modificado de Alvarado et. al 2006 [3]).

tación por terremotos superficiales en los últimos 113 años y por esto, la región de mayor peligro sísmico de la Argentina.

La continuidad en profundidad de las estructuras expuestas de Precordillera y Sierras Pampeanas y cómo éstas se relacionan, no se conoce con gran exactitud. Estudios sismológicos alrededor de San Juan revelaron sismicidad superficial con profundidades de hasta ~35 km relacionada con la Precordillera y las Sierras Pampeanas [50, 56, 2]. En Precordillera, esta sismicidad está principalmente restringida a las subprovincias Central y Oriental, observándose escasa actividad sísmica en la Precordillera Occidental en experimentos sismológicos temporales [56, 48]. La distribución de sismos de tamaño moderado a grande obtenida de catálogos globales muestra un patrón similar (Figura 1). Específicamente para la región de la Sierra del Villicum y la Sierra Chica de Zonda, Smalley et al. (1993) [56] determinaron sismos pequeños a moderados localizados a profundidades de entre 5 y 35 km, los cuales se disponen en una franja difusa de rumbo N-NE que inclina suavemente al noroeste. Smalley et al. (1993) [56] interpretaron esta estructura como una falla activa de basamento (llamada estructura b en la Figura 2b) y destacaron la falta de correlación entre esa falla de basamento y las fallas expuestas en la Precordillera Oriental (estructuras 1 y 2 en la Figura 2a) que tienen rumbos similares pero inclinan hacia el este (Figura 2) [56]. La Precordillera Oriental tiene un sistema de fallas inversas en su borde occidental de 145 km de longitud e inclinación hacia al este, compuesto por varios segmentos de norte a sur: Villicum, Las Tapias, Chica de Zonda y Pedernal [46, 4]. Sobre cada segmento, las fallas inversas levantan las sierras del mismo nombre (Figura 2). Hacia el este, la Sierra de Pie de Palo (levantamiento de las Sierras Pampeanas) (Figuras 1 y 2) es sísmicamente activa con eventos superficiales localizados a profundidades que varían entre 6 y 35 km [50, 2]. Estudios de Regnier et al. (1992) [50] revelaron sismicidad a 20-25 km debajo de la Sierra de Pie de Palo, la cual puede representar una zona de “décollement” que conecta la Precordillera Oriental con las Sierras Pampeanas en profundidad [49, 55, 54] (Figura 2b).

De los grandes terremotos ocurridos alrededor de San Juan, el más reciente corresponde al terremoto de Caucete del 23 de noviembre de 1977 (M_w 7.5) que provocó la muerte de 65 personas [29]. Este evento ha sido estudiado utilizando registros locales, regionales y telesísmicos. La fuente sísmica estuvo localizada en la Sierra de Pie de Palo [29] y consistió de dos eventos se-

parados por 64 km y 20 s, con profundidades focales de ~17 km y ~25-30 km, respectivamente [34, 42] (Figura 1b). La geometría de la falla activada para ambos eventos es todavía tema de debate en la actualidad [42, 18, 34, 41] (Figura 2).

El terremoto del 15 de enero de 1944 ($M_s \sim 7.3$) fue el más destructivo. Su epicentro fue localizado en la zona de transición entre la Precordillera y las Sierras Pampeanas [27]. Este evento produjo gran destrucción en la ciudad de San Juan, causó más de 5000 muertes y heridos y el colapso del aparato productivo de la provincia de San Juan [11, 58] (Figura 1b). Inmediatamente después del terremoto, una ruptura superficial de 6 a 8 km de largo fue observada a lo largo de la falla de La Laja en Precordillera [11, 24, 26] (Figuras 1b, 2 y 8). La pequeña longitud de la ruptura expuesta y la sismicidad registrada en la corteza media a inferior por estudios sismológicos locales [56] (Figura 2) han abierto el debate sobre la interpretación de la falla inversa de La Laja como una estructura de deformación secundaria o como una falla principal activada durante el terremoto de 1944 [56, 55, 54, 34, 18, 11, 26, 57, 10, 47, 52].

Los terremotos de San Juan de 1894 ($M_s \sim 7.6$) y 1952 ($M_s \sim 7.0$) también se asociaron con la Precordillera [10, 6] (Figura 1b). Aun cuando estos eventos produjeron menos daño, su estudio es importante para caracterizar y cuantificar la sismicidad superficial alrededor de San Juan relacionada con la Precordillera. El estudio del terremoto de 1894 utilizando registros de eventos sísmicos es muy difícil ya que este ocurrió tempranamente durante los primeros pasos del período instrumental. Sin embargo, existe un importante número de registros de los terremotos de 1944 y 1952, los cuales son útiles para obtener valiosa información a partir de su análisis.

En este trabajo se presenta el análisis tectónico del terremoto de 1944 sobre la base de un estudio de recolección y digitalización de registros de papel telesísmicos de largo periodo. A partir del modelado de formas de ondas, hemos obtenido la mejor solución de mecanismo focal, la función de fuente relacionada con la máxima liberación de energía y el momento sísmico para el terremoto de 1944 [3]. Estos resultados se comparan con estudios neotectónicos e información de intensidad sísmica para entender la deformación sísmica superficial en la zona de transición entre Precordillera y Sierras Pampeanas, la relación con las estructuras geológicas en el segmento de subducción plana y para lograr una mejor caracterización del peligro sísmico en esta región.

2. Información Sismológica y Metodología

En la Figura 3a se muestran los sismogramas de papel colectados para el terremoto de 1944 y el tipo de instrumento que los registró en diferentes observatorios alrededor del mundo.

La primera etapa consistió en "escanear" y digitalizar todos los sismogramas analógicos utilizando el *software* interactivo Seisdig [39] [3] (Figuras 3b, 3c). Cabe destacar que para el análisis de primer movimiento de ondas P del terremoto de 1944, se utilizó el mayor número posible de registros con el objeto de estimar un mecanismo focal preliminar. En algunos casos se utilizaron componentes horizontales y ondas P difractadas para incrementar la cantidad de registros utilizables. También se incluyeron datos de estaciones locales y regionales disponibles para obte-

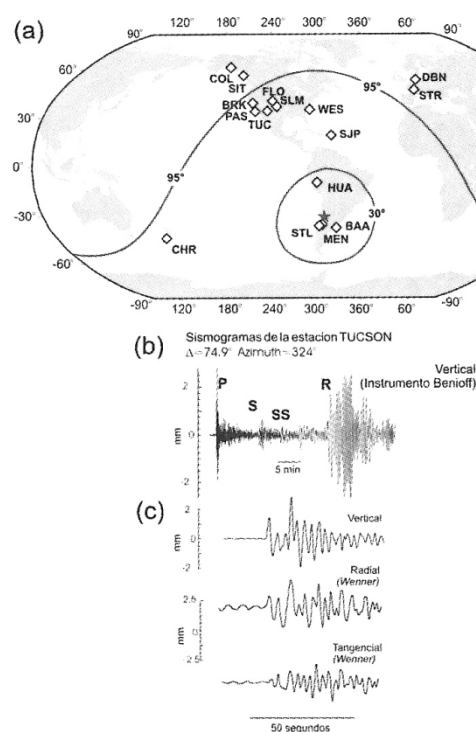


Fig. 3. (a) Distribución global de estaciones sismológicas utilizadas en este estudio respecto del epicentro del terremoto de 1944 (estrella). (b) Sismograma digitalizado para la componente vertical registrada por la estación TUC (Tucson, Arizona, de los EEUU) (distancia epicentral $\Delta=75^\circ$; azimuth=324°), para el terremoto de San Juan de 1944 mostrando más de 30 minutos de registro y algunas fases. (c) Sismogramas digitalizados para las tres componentes de la estación TUC registrados por instrumentos distintos para el terremoto de 1944.

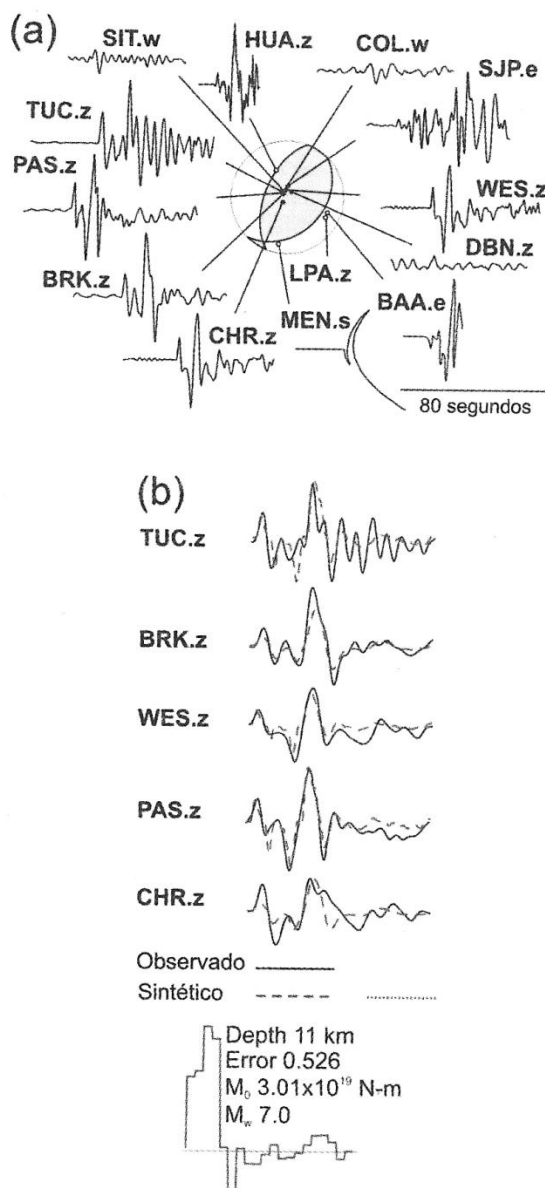


Fig. 4. Resultados para el terremoto de San Juan de 1944. (a) Mejor solución obtenida para el mecanismo focal (proyección del hemisferio inferior) con la información del primer movimiento de ondas P (rumbo N45°E, buzamiento 35° al sureste, dirección de desplazamiento 110°). Los círculos negros representan primeros arribos compresionales y los círculos abiertos, primeros arribos dilatacionales. También se muestran las formas de ondas P, cuyos nombres corresponden a la dirección de arribos positivos (hacia arriba) (Fig. 3a). (b) Ondas de largo período observadas y sintéticas y función de fuente como resultado de la inversión para múltiples estaciones obtenidas para el mejor mecanismo focal mostrado en (a) para una profundidad focal de 11 km (modificado de Alvarado et al. 2006 [3]).

ner una solución de mecanismo focal más robusta para el evento de 1944 (Figura 4a).

Con el objeto de determinar el mecanismo focal, la función de fuente y la profundidad focal del terremoto de 1944, hemos identificado posibles fases de profundidad, sus amplitudes relativas y tiempo de arribo. Así, hemos explorado un conjunto de posibles planos de fallamiento en la solución de mecanismo focal que predicen las ondas P, su amplitud, la polaridad de fases de profundidad (pP, sP) y el tiempo relativo de arribo para las estaciones TUC (Tucson, Arizona, EEUU) y PAS (Pasadena, California, EEUU). Sin embargo, para terremotos con magnitudes cercanas a 7 es difícil separar las fases de profundidad debido a la duración de la función de fuente o la respuesta del instrumento. Por este motivo, hemos realizado también una búsqueda de los mejores parámetros de mecanismo focal y profundidad focal realizando un modelado de ondas P de largo período (Figura 5).

Para la inversión de ondas P de largo período, utilizamos la técnica de Ruff (1989) para múltiples estaciones [51] (Figura 4b). Inicialmente, se asume un mecanismo focal y profundidad de la fuente sísmica que ya habían sido previamente determinados a partir del primer movimiento de ondas P y del análisis de fases de profundidad. Posteriormente, es posible explorar todas las combinaciones de parámetros de planos de falla (rumbo, inclinación y dirección de desplazamiento) en la solución de mecanismo focal y de profundidad focal. Como resultado se obtiene la función de fuente, el momento sísmico y la magnitud momento. La técnica minimiza la dispersión en las amplitudes, lo que resulta en una mejor correlación entre el sismograma observado y el sintético. En este caso se seleccionaron intervalos de 2 s para la estimación de la función de fuente y 40 s de registro, velocidad cortical de onda P de 6.4 kms⁻¹ y densidad de 2.7 gcm⁻³.

3. Resultados y Discusión

El terremoto del sábado 15 de enero de 1944 ocurrió al atardecer, a las 20 h 49 min (hora local) provocando gran destrucción en San Juan. Por este motivo, este evento es considerado como el mayor desastre natural en la historia Argentina [12]. El evento principal y sus réplicas produjeron el colapso de alrededor de 13.000 casas y sitios históricos (Figura 6) y devastó el 80% de la ciudad (Figura 7) [11]. Muchos reportes fueron inmediatamente publicados describiendo los efectos de este terremoto, relatos de lugareños que presenciaron el terremoto y también los detalles de la geología local [11, 58, 24, 26]. Se ha estimado que la cantidad de víctimas fueron ~10.000 y

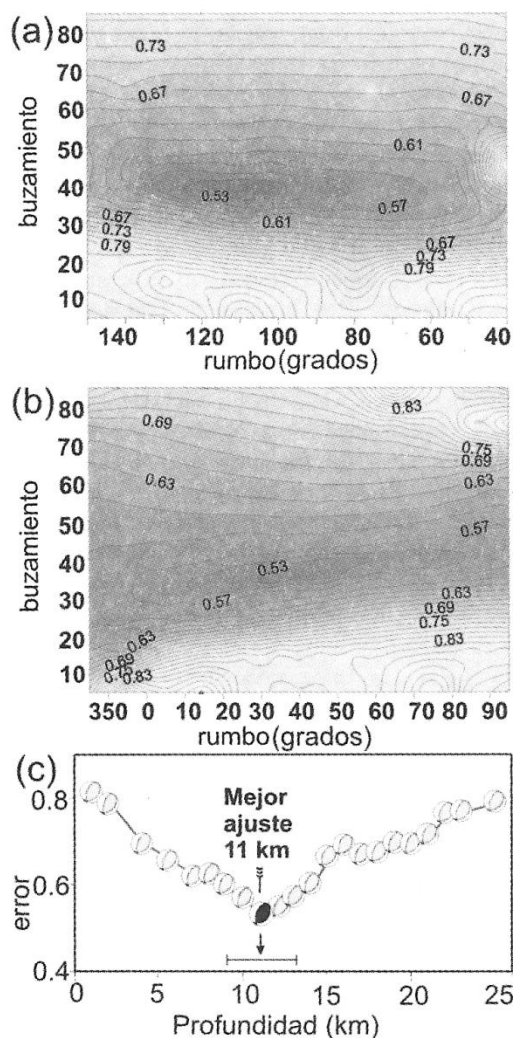


Fig. 5. Ejemplo de los resultados del grillado de búsqueda para los parámetros del mecanismo focal del terremoto de San Juan de 1944 utilizando la inversión de ondas P telesísmicas por múltiples estaciones. (a) Mapa de los errores normalizados entre sismogramas observados y sintéticos para cada inversión variando el buzamiento y dirección de desplazamiento del plano de falla en intervalos de 10° , para un rumbo $N45^\circ E$ y profundidad focal de 11 km. (b) similar a (a) pero variando el rumbo y buzamiento del plano de falla en intervalos de 10° , para una dirección de desplazamiento de 110° . (c) Ajuste de errores entre los sismogramas observados y sintéticos en función de la profundidad focal a partir de la inversión de ondas P telesísmicas para el mecanismo focal de rumbo $N45^\circ E$, buzamiento 35° al sureste y dirección de desplazamiento 110° . La barra de error en la profundidad focal está basada en el ajuste aceptable entre los sismogramas observados y sintéticos a partir de las formas de las ondas P telesísmicas (modificado de Alvarado et al 2006 [3]).

de éstas, se contaron ~ 5.000 muertes en una población de entre 80.000 - 90.000 habitantes. Los residentes de la ciudad de San Juan y de la localidad de Albardón (Figuras 1b y 2a) reportaron un violento movimiento de corta duración [11, 26]. A partir de esta información para 39 localidades de San Juan, hemos realizado una interpolación de las intensidades sísmicas en la escala Mercalli Modificada (IMM) para el terremoto de 1944 [11, 26, 13]. Las intensidades muestran un área pequeña con IMM máxima IX en el norte de San Juan (Figura 1b). Notablemente, la localización de INPRES [29] al igual que la mayoría de las localizaciones epicentrales reportadas coinciden con esta área de máximas intensidades sísmicas.

Los reportes citados describen una escarpa de falla de unos 6 a 8 km de longitud con el bloque al este de la falla de La Laja levantado después del terremoto de 1944 y una pequeña componente de desplazamiento horizontal (Figura 8). Las observaciones indicaron un desplazamiento vertical "dip-slip" de 30 cm inmediatamente después del evento, el cual fue incrementado a 60 cm en los días siguientes [11, 26]. Harrington (1944) [26] también observó un desplazamiento horizontal lateral derecho de aproximadamente 25 cm sobre el mismo segmento. Sin embargo, la ruptura esperada promedio tomando en cuenta diferentes relaciones empíricas para un terremoto de magnitud ~ 7.0 debería ser de entre 40 y 50 km y el desplazamiento promedio de ~ 1.4 m [63]. Algunos autores han interpretado la falla de La Laja como un "splay" o "branch" del sistema N-NE de fallas de Precordillera con vergencia al oeste, compuesta por varios segmentos entre $31^\circ S$ y $32.30^\circ S$ [56, 55] (Figura 2a).

Todos los registros telesísmicos obtenidos muestran un primer arribo compresional. Los registros sísmicos horizontales de estaciones locales y regionales, tales como aquellos provenientes de las estaciones de Mendoza (MEN) y Buenos Aires (BAA) en Argentina y Huancayo (HUA) en Perú, son mostrados en la Figura 4a de acuerdo con la convención de que el movimiento hacia abajo corresponde a una onda P dilatacional. Estos registros de estaciones más próximas al epicentro del terremoto de 1944 (Figura 3a), así como la información reportada en el Boletín de La Plata para las tres componentes de la estación sismológica de La Plata (LPA), Argentina, localizada en $34.91^\circ S$ y $57.93^\circ W$ [43], indican un arribo de ondas P dilatacional (Figura 4a). De esta manera, la información de primeros arribos de ondas P es consistente con una solución de mecanismo focal de fallamiento inverso (Figura 4a); sin embargo, los datos son insuficientes para determinar con precisión cualquiera de los dos pla-



Fig. 6. Fotografía de la casa natal de Domingo Faustino Sarmiento después del terremoto de 1944. Obsérvese como el frente está apuntalado para evitar el derrumbe de la vivienda. La casa de Sarmiento es el Primer Monumento Histórico Nacional en Argentina. Años más tarde la casa fue reparada respetando el estilo de construcción y formas originales.



Fig. 7. La calle Rivadavia, considerada una de las más céntricas del centro de la ciudad, muestra la destrucción observada el día después del terremoto. Más del 80% de las construcciones colapsaron durante el evento.

nos de fallamiento sugeridos por esta solución. Sólo se dispone de unos pocos registros en comparación con la información de ondas sísmicas que podría obtenerse para un evento actual. Considerando la importancia de caracterizar la fuente sísmica del terremoto de 1944, hemos aplicado también una técnica de inversión de ondas sísmicas con el objeto de obtener más determinaciones independientes que nos permitan discriminar la mejor solución de mecanismo focal, profun-

didad del foco sísmico y otros parámetros sísmicos cuantitativamente.

La búsqueda de la mejor solución consistió en el barrido de un grillado que contiene los posibles valores de rumbo, buzamiento, dirección de desplazamiento y profundidad focal a partir del modelado de las formas de ondas telesísmicas registradas por las estaciones PAS, TUC, WES, BRK y CHR (Figura 3 y 4b). Todos estos registros tienen un primer arribo claro para la com-

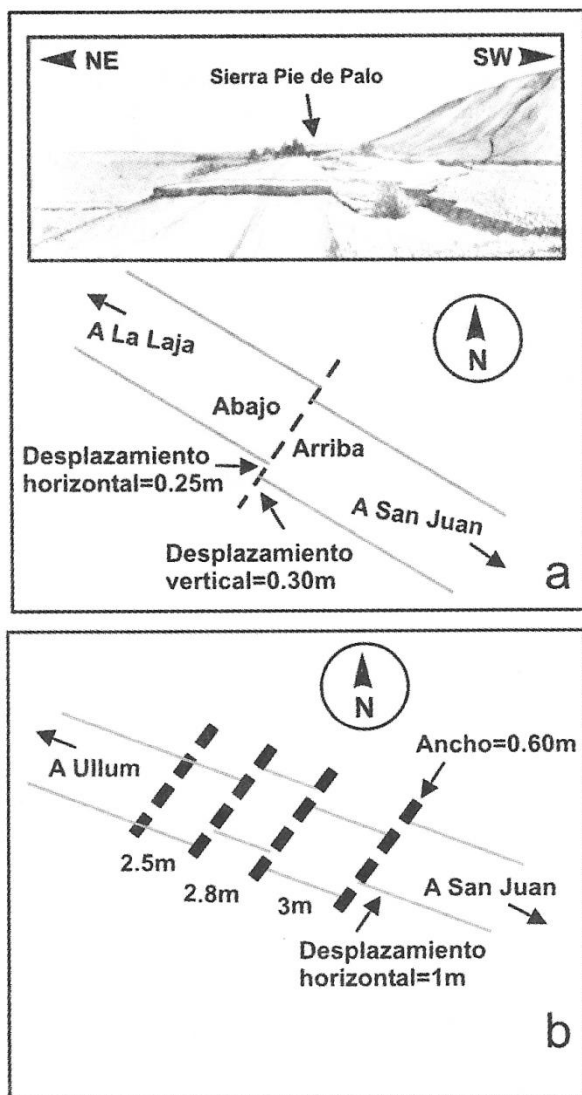


Fig. 8. (a) Arriba: Foto de la ruptura de la falla de La Laja tomada por Castellanos [11]. Abajo: esquema de la ruptura de la falla de La Laja descrita por testigos que visitaron el lugar [11, 24, 26]. (b) Esquema de la ruptura observada en la localidad de Ullum hacia el al suroeste de la ruptura observada en (a).

ponente vertical (Figura 4a). Asumiendo una combinación de los parámetros de mecanismo focal (rumbo, buzamiento y dirección de desplazamiento) y profundidad focal se obtuvieron los sismogramas sintéticos para las estaciones mencionadas correspondientes a una función de fuente sísmica. Así, hemos examinado cuidadosamente las fases pronosticadas para cada modelo de forma de onda, el error normalizado entre los sismogramas observados y sintéticos y la función de fuente resultante para todo el grillado de búsqueda.

El grillado construido incluye planos de falla con rumbo (azimuth) entre 340° y 90° , buzamiento entre 0° y 90° y dirección de desplazamiento entre 30° y 150° , usando un espaciado de grillado de 10° y variando también las profundidades focales cada 1 km. Los resultados del modelado se presentan en un gráfico que muestra el error entre las amplitudes observadas y sintéticas para las distintas combinaciones que se asumieron en la búsqueda (Figura 5). La mejor solución (función de fuente mayormente positiva, mejor ajuste entre los sismogramas observados y sintéticos con un error normalizado de 0.53 y mejor predicción para las fases de ondas P) se obtuvo para la siguiente combinación: rumbo $N45^\circ E$, buzamiento de 35° al sureste, dirección de desplazamiento de 110° - 120° y profundidad focal de 11 km (Figura 4b).

La evaluación de los resultados de la inversión alrededor de la mejor solución obtenida muestra que profundidades focales entre 9 y 13 km son aceptables (Figura 2b y Figura 5c). Para la mejor profundidad (11 km), la función de fuente indica un pulso simple de liberación de energía concentrado en los primeros 10 s de duración (Figura 4b), lo cual indica que la máxima liberación de energía sísmica se produjo al principio. Esto está de acuerdo con el testimonio de los residentes locales que sintieron una corta, única y fuerte sacudida [11, 26]. Para profundidades mayores que 13 km, la función de fuente que se obtiene como resultado de la inversión comienza a exhibir un "ringing" periódico que indica una profundidad sobrestimada [15]. Harrington [26] visita la ciudad un par de días después del terremoto y predice una profundidad para este evento de 14 km; Castellanos [11] realiza un reporte de este evento algunas semanas más tarde y estima la profundidad focal en 15 km. El Observatorio de La Plata, a más de 1200 km de distancia epicentral, predice 12 km de profundidad para este terremoto [43]. Los resultados obtenidos indican que el momento sísmico se liberó mayoritariamente a una profundidad superficial menor que 11 km, muy cerca del epicentro, si bien alguna liberación de energía menor puede haber ocurrido a profundidades mayores.

Asumiendo una velocidad de ruptura de 2.5 kms^{-1} y 10 s de duración para la ruptura, se estima que el momento sísmico fue liberado dentro de aproximadamente 25 km del epicentro. Dependiendo si el terremoto tuvo una ruptura unilateral o bilateral, la longitud de la falla varía entre 25 y 50 km, respectivamente. El momento sísmico determinado es $M_0 = 3.34 \times 10^{19} \text{ Nm}$, el cual corresponde a una magnitud momento $M_w = 7.0$ (considerar $M_w = 0.67 \times \log M_0 - 6.0$).

El desplazamiento promedio (D) puede calcularse a partir de $M_0 = \mu DA$. Para este propósito utilizamos dos posibles áreas de fallamiento ($11 \text{ km} \times 25 \text{ km}$ para una ruptura unilateral y $11 \text{ km} \times 50 \text{ km}$ para una ruptura bilateral) y una rigidez μ de $3 \times 10^{10} \text{ N-m}^{-2}$, obteniendo un desplazamiento promedio de 3.6 m y 1.8 m, respectivamente.

Wells y Coppersmith (1994) [63] establecieron la relación empírica entre la magnitud momento y la longitud de la ruptura expuesta (SRL) $M_w = 5.08 + 1.16 \times \log(\text{SRL})$. Esta relación predice una ruptura superficial de 45 km para el evento de 1944, bastante mayor que los 6-8 km de longitud observados.

Es importante destacar que además de la clara ruptura co-sísmica de 6-8 km de longitud [11, 24, 26], Castellanos (1944) [11] describe otra ruptura menos definida que se observó en Ullum también relacionada con el terremoto de 1944. Esta ruptura afectó sedimentos no consolidados y de agricultura con un desplazamiento de $\sim 1.5 \text{ m}$ en la dirección de la orientación del rumbo de la falla de La Laja (Figura 2a y 8b). Harrington (1944) [26] también establece en su reporte que la falla de La Laja pudo haber causado una ruptura de más de 20 km durante el terremoto de 1944, pero la presencia de sedimentos y zonas de cultivos en la zona hacían confuso el seguimiento de la traza. Smalley et al. (1993) [56] describen un lineamiento de rumbo $N45^\circ E$ que observaron en una imagen LANDSAT en la zona epicentral del terremoto de 1944, el cual comprende a la zona de la falla de La Laja y continúa hacia el suroeste, terminando en el segmento sur de la Sierra Villicum-Zonda hacia el este de la falla de Precordillera Oriental (Figura 2). Considerando estas observaciones, es posible que la falla de La Laja pueda tener una extensión mayor, entre 25 y 50 km de longitud, consistente con un terremoto de magnitud 7.0. (Figura 2).

Se debe tener en cuenta que existe una gran dispersión en los datos utilizados para obtener las relaciones empíricas propuestas por Wells y Coppersmith (1994) [63] para fallas inversas correspondientes a terremotos superficiales continentales, especialmente para magnitudes cercanas a 7.0. Existen numerosos ejemplos de terremotos continentales relacionados con fallas ciegas que no afloran en superficie y sus magnitudes corresponden a un rango entre 6.5 y 7.0 [44]. Finalmente, destacamos que los valores anticipados por otras relaciones empíricas indican un desplazamiento promedio de 2.5 m para un terremoto de magnitud M_w 7.0 [63], similar a nuestra estimación basada en el momento sísmico y áreas de fallamiento descriptas para el terremoto de 1944.

Cabe destacar que el modelado de ondas P tele-sísmicas no es sensible a las diferentes localizaciones epicentrales reportadas para el terremoto de 1944 [3]. Sin embargo, existen localizaciones epicentrales determinadas con datos locales y regionales, como por ejemplo la determinación de INPRES [27] que es consistente con la geometría de la falla buzando hacia el este (Figura 2), con la ruptura observada, con nuestra solución de mecanismo focal (Figura 4a) y con la zona de las mayores intensidades sísmicas.

Nuestros resultados para la fuente sísmica del terremoto de 1944 son consistentes con la ruptura expuesta en una parte de la falla de La Laja. Los parámetros medidos por Perucca y Paredes (1993) [47] en la zona de la escarpa del evento de 1944 que involucra a un estrato Neogeno y una Terraza Cuaternaria, muestran rumbo $N45^\circ E$, buzamiento de entre 25° a 45° al sureste y dirección de desplazamiento de 90° . Estos parámetros son comparables con los observados por INPRES (1982) [28] y Costa et al. (2000) [18]. Nuestra solución también es consistente con el desplazamiento de los vectores co-sísmicos (de tipo mayoritariamente inverso con una componente horizontal con desplazamiento lateral derecho) observados en la falla de La Laja después del evento [11, 58]. Por este motivo, sugerimos que el plano de falla activado por el terremoto de 1944 corresponde a los parámetros de rumbo $N45^\circ E$, buzamiento 35° al sureste y dirección de desplazamiento 110° mientras que el otro posible plano de azimuth 201° , buzamiento 57° al noroeste y dirección de desplazamiento 76° correspondería al plano auxiliar en la solución del mecanismo focal.

Basado en la sismicidad superficial alrededor de San Juan, la profundidad focal de 50 km del terremoto de 1944 reportada por el ISS y los estudios de fuente sísmica del evento de 1977, varios autores, han sugerido una fuente profunda ($\sim 20 - 30 \text{ km}$) para el terremoto de 1944 [56, 55, 54, 34, 57, 52]. Smalley et al. (1993) [56] estudió la sismicidad local entre 1987 y 1988 en el área epicentral del terremoto de 1944 en Precordillera Oriental y encontró una buena distribución de sismicidad entre 19 y 35 km de profundidad a lo largo de un plano con rumbo similar ($N45^\circ E$) pero de 35° de inclinación al noroeste; también observó sismicidad difusa entre 5 y 15 km de profundidad y ausencia de sismicidad entre 15 y 19 km de profundidad (Figura 2). A partir de esta información varios autores especulan que el evento de 1944 probablemente haya ocurrido en esta falla ciega que inclina hacia el noroeste bajo la Precordillera generando múltiples fallas tal como ocurrió con el terremoto de 1977

en las Sierras Pampeanas [34, 42] (Figura 2a) y sin generar una ruptura superficial. Para estos autores, la ruptura observada en la falla de la Laja podría ser un ejemplo de efectos secundarios que resultaron debido al movimiento de la ruptura principal ocurrida en una falla ciega que inclina hacia el noroeste bajo la Precordillera Central y Oriental [56, 57]. Nuestro estudio revela que para profundidades mayores que 15 km y planos de falla que inclinan suavemente (ej. 35°) al noroeste, el ajuste del modelado de las formas de ondas P es bastante inconsistente. En efecto, el buzamiento es el parámetro mejor determinado por nuestra inversión, con un error de $\pm 5^\circ$ (Figuras 5a y 5b). Solamente podríamos considerar planos de falla con un alto ángulo de buzamiento cercano a 60° hacia el noroeste, similares al plano auxiliar determinado en nuestra solución de mecanismo focal y profundidades focales superficiales menores que 13 km. Sin embargo, observamos que una solución de este tipo sería más difícil de explicar conjuntamente con otras observaciones neotectónicas, de sismicidad local y elementos de la ruptura del terremoto de 1944. La función de fuente simple (Figura 4b) también indica que el terremoto de 1944 ocurrió como un único evento descartando la posibilidad de que se haya producido como un evento múltiple.

Siame et al. (2002) [54, 55] consideró que la falla de La Laja es parte del sistema de fallas compuesto por varios segmentos que se orientan según $N40^\circ E$ al este de la Precordillera Oriental en su análisis geológico estructural, geomorfológico y geocronológico en el segmento Villicum-Las Tapias próxima al área epicentral del terremoto de 1944. De acuerdo con este estudio, el segmento de falla inversa Villicum-Las Tapias de 65 km de longitud, orientado $N20^\circ E$ con buzamiento de 60° ($\pm 15^\circ$) hacia el este en superficie, podría haber sido activado durante el terremoto de 1944 bajo el Valle de Tulum a una profundidad de 20-25 km donde la falla cambia su buzamiento a un ángulo menor [54, 55] (Figura 2). El rumbo $N20^\circ E$ es consistente con el modelado de formas de ondas a diferencia del buzamiento de 60° hacia el este. Si se asume un mecanismo focal con alto ángulo hacia el este para el modelado de ondas sísmicas, se obtienen errores altos e inconsistencia entre las formas de ondas P de los sismogramas observados y sintéticos. Estos autores también sugieren que debido a que la fuente sísmica del terremoto de 1944 se localizó entre 20-25 km de profundidad con el foco al este de la Precordillera Oriental en un segmento profundo de geometría plana de la falla Villicum-Las Tapias, no se produjo ninguna ruptura a lo largo de

la misma y la deformación se distribuyó en estructuras secundarias [54, 55]. Nuestros resultados para profundidades focales mayores que 16 km no producen buenos resultados. Dado que no conocemos la geometría del subsuelo de las fallas activas alrededor del Valle del Tulum (Figura 2), podríamos suponer una ruptura en el segmento Villicum-Las Tapias, asumiendo que ésta cambia a una menor inclinación a escasa profundidad. Pero si el momento sísmico se liberó a una profundidad superficial, debemos esperar alguna ruptura superficial en la falla Villicum-Las Tapias, la cual claramente no fue observada [54, 55, 18, 9, 16]. Nuestras evidencias indican que es muy probable que la ruptura se produjo en una falla superficial inversa con parámetros similares a los observados para la falla de La Laja. De cualquier manera, es posible que el terremoto de 1944 también haya producido deformación por fallamiento y plegamiento co-sísmico. El terremoto de 1971 (M_w 6.7) de San Fernando, California (EEUU) es otro ejemplo de un terremoto superficial (~ 12 km) de fallamiento inverso que tuvo rupturas esparcidas en varias estructuras menores que afloraron en superficie [23, 61] (Figura 9).

Nuestra solución preferida es consistente con modelos geológicos propuestos por Ramos et al. (2002) [49] entre la Precordillera y la Sierra Pie de Palo (Figura 2) y la sismicidad local de Smalley et al. (1993) [56]. Estos autores infieren una falla de basamento buzando al oeste y varias estructuras que inclinan hacia el este y se extienden a 10-15 km de profundidad debajo del Valle del Tulum como ramificaciones en la superficie. La sismicidad superficial observada en esta región por Smalley et al. (1993) entre 5 km y ~ 15 km con una distribución difusa [56] puede estar relacionada con las mismas estructuras buzando al este. A partir de este análisis surge que las estructuras profundas activas de basamento buzando al noroeste a 35° propuestas por Smalley et al. (1993) [56] (Figura 2), pueden tener implicaciones directas en el peligro sísmico alrededor de San Juan, al igual que aquellas fallas superficiales con parámetros similares a las fallas expuestas que inclinan al este. Un claro ejemplo lo representa el Valle de San Fernando, California (EEUU), que mostró sistemas de fallas conjugadas asociadas a los terremotos destructivos en 1971 (San Fernando) y 1994 (Northridge) [61, 62]. El estudio de estos terremotos contiene la caracterización de la fuente sísmica y también un análisis detallado de la distribución de las réplicas, lo que permite visualizar fallas activas "ciegas" y "expuestas" que inclinan tanto al suroeste "ciegas" como al noroeste (Figura 9).

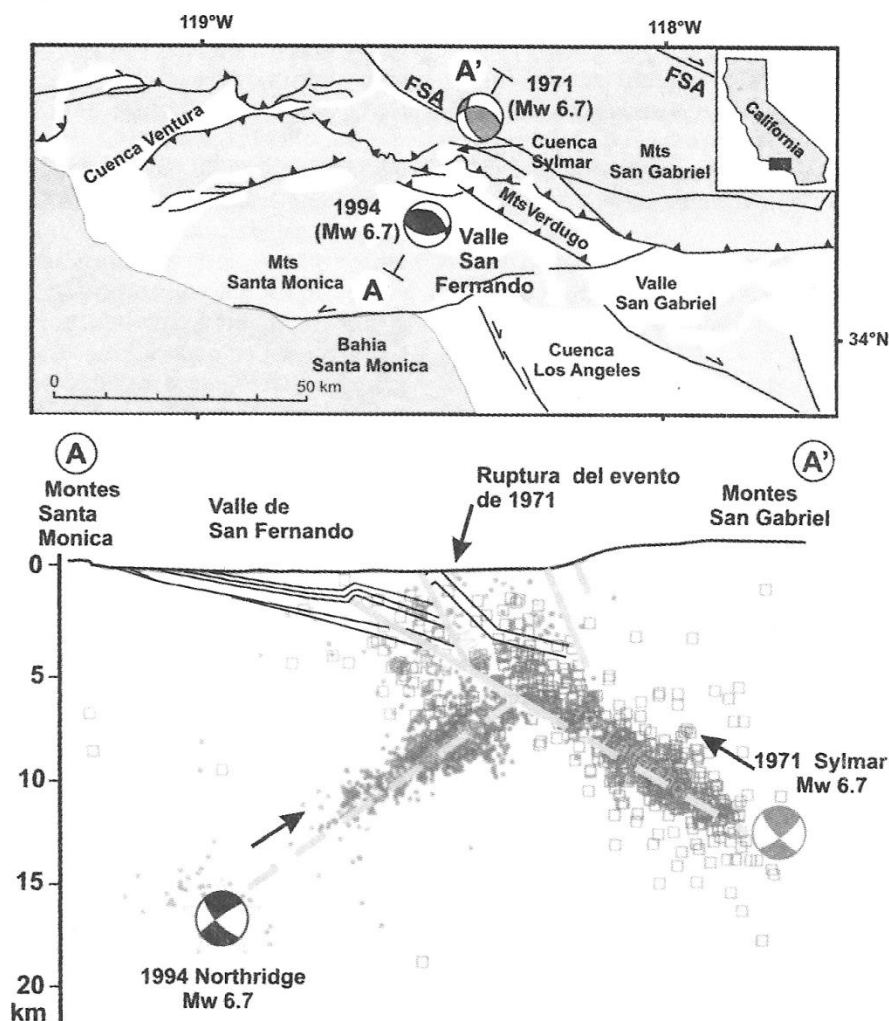


Fig. 9. Esquema sismotectónico del Valle de San Fernando en California (EEUU). Se muestran los terremotos destructivos de Northridge de 1994 (M_w 6.7) y de Sylmar (San Fernando) de 1971 (M_w 6.7), mecanismos focales (en proyección horizontal y vertical), profundidades focales y la distribución de réplicas para cada uno. El terremoto de 1971 de San Fernando podría ser un ejemplo similar al terremoto de 1944, mostrando un mecanismo focal de fallamiento inverso, profundidad superficial (~ 12 km) y asociación con rupturas expuestas esparcidas en superficie con varias estructuras menores (modificado de Tsutsumi y Greensfelder [23, 61]). Los cuadrados son las réplicas del terremoto de 1971 y los puntos las correspondientes al terremoto de 1994.

4. Conclusiones

A partir del análisis de las formas de ondas del terremoto histórico de San Juan, Argentina, del 15 de enero de 1944, se han obtenido los mejores parámetros para la fuente sísmica. La mejor solución indica un mecanismo focal inverso (azimuth 45° , buzamiento 35° al sureste, dirección de desplazamiento 110°), un

momento sísmico $M_0 = 3.34 \times 10^{19}$ Nm, una magnitud momento $M_w = 7.0$ y una profundidad focal entre 9 y 13 km. La función de fuente es impulsiva, simple y de 10 s de duración. La incertidumbre obtenida a partir del análisis de formas de ondas para los parámetros estimados es de $\pm 15^\circ$ en el rumbo y dirección de desplazamiento, y $\pm 5^\circ$ en el buzamiento. El mismo análisis

indica un error de 5 km para la profundidad focal, aproximadamente.

Basado en nuestros resultados y en las observaciones geológicas, el terremoto de 1944 corresponde a un mecanismo focal de fallamiento inverso muy probablemente asociado a una falla de rumbo N45°E que inclina al sureste aproximadamente 35°.

Se observa una buena correlación entre la falla inversa expuesta de La Laja y la falla sismogénica que se activó durante el terremoto de 1944 $M_w=7.0$:

- La profundidad focal y la geometría de la falla buzando al este son consistentes con los parámetros (azimuth, buzamiento y dirección de desplazamiento) observados a lo largo de la falla de La Laja.
- La solución del plano de falla con buzamiento hacia al este es compatible con el sentido de los vectores de desplazamiento (inverso y lateral derecho) observado en superficie para la escarpa de la falla de La Laja durante el terremoto de 1944.
- Dada la escasa profundidad focal del evento (~11 km) de este terremoto, es más probable que haya ocurrido sobre un plano de falla que se activó muy cerca de la superficie.
- Algunos reportes de rupturas en Ullum durante el terremoto de 1944 pueden estar asociadas con la actividad a lo largo de la misma estructura consistente con la falla de La Laja.
- Es difícil observar la continuidad de fallas expuestas en el sector de la falla de La Laja hacia el suroeste [56, 26, 9], debido a la presencia de sedimentos sin consolidar y sitios de agricultura, lo que dificulta su seguimiento en un mapa (Figura 2a).
- No se han observado otras fallas que hayan mostrado rupturas co-sísmicas importantes durante el terremoto de 1944.

Nuestros resultados para el terremoto de 1944 muestran un estilo de deformación similar al observado para las Sierras Pampeanas [30, 49] donde los bloques de basamento son principalmente levantados por fallas que buzán al este (Figura 2). Considerando la estructura activa profunda buzando al oeste reconocida por Smalley et al. (1993) en estudios sísmicos previos [56] y la activación de una falla inversa buzando al este por el terremoto de 1944 (Figura 2), la zona de la falla de La Laja es altamente activa y asociada a elevado peligro sísmico para la ciudad de San Juan asociado a fallas ciegas y fallas expuestas o muy cercanas a la superficie relacionadas con la Precordillera Oriental.

La caracterización del evento de 1944 ($M_w=7.0$) exhibe una función de fuente simple de corta duración y profundidad focal superficial diferente al evento más reciente de 1977 ($M_w=7.5$),

el cual consistió de un evento múltiple en las Sierras Pampeanas [42]. Esta deformación en la región andina de trasarco muestra diferentes niveles de deformación dentro de la corteza consistentes con observaciones propuestas [50, 17, 21] en los alrededores de San Juan. Los terremotos de 1944 (este estudio) y 1977 [42] muestran mecanismos predominantemente inversos (Figura 2), pero difieren en sus profundidades focales, funciones de fuente y la complejidad de rupturas co-sísmicas. Debido a que la ocurrencia de terremotos grandes es esporádica, el estudio de sismogramas históricos constituye una herramienta valiosa para identificar y cuantificar estructuras activas, las cuales son importantes en el mapeo del peligro sísmico en esta área.

Agradecimientos

Agradecemos a Jim Dewey, Keith Koper, Rick McKenzie, Tony Monfret, Luis Rivera, John Ebel, Víctor Cruz, Joseph Batlló y Brian Ferris, por ayudarnos a obtener copias en papel del terremoto histórico de 1944. A Maureen Aspreen del International Seismological Centre (ISC) que nos proveyó de valiosos documentos históricos. Agradecemos a Alberto Sáez por ayudarnos a obtener copias de diarios argentinos de aquella época. Agradecemos al Dr. Carlos Costa y al Dr. Víctor Ramos por interesantes discusiones. Parte de esta investigación fue financiada por un proyecto de la NSF (EAR-9811878) y por el LASPAU-Universidad de Harvard a partir del premio "Lewis A. Tyler Trustees' Fund Award (2003)", el premio "National PERISHIP Award (2004)", y "CHEVRON-TEXACO Summer Scholarships" 2004 y 2005 a P. Alvarado.

Los mapas fueron generados usando el software Generic Mapping Tools [65]. Usamos también SAC2000 [66] para procesar los datos y datos sismológicos del ISC, y de los boletines de USGS-NEIC.

Referencias

- [1] Aguirre-Ruiz J., Castano J.C., Earthquake Information Bull. 14 (1982) 10-15.
- [2] Alvarado P., Beck S., Zandt G., Araujo M., Triep E., Geophys. J. Int. 163, 580-598 (2005).
- [3] Alvarado, P., Beck, S. L., Earth and Planetary Science Letters. doi:10.1016/j.epsl.2006.01.01: v.243, p.615 - 631, (2006).
- [4] Baldi B., Bordonaro O., IX Congreso Geológico Argentino 4, 190-207, (1984).
- [5] Barazangi M., Isacks B., Geology 4, 686-692, (1976).
- [6] Bastias H., Tello G., Perucca L.P., Paredes J.D., in: V.A. Ramos (Ed.), *Geología y recursos naturales de Mendoza*, XII Argentine Geol. Congr. - II Petroleum Explor. Congr., 645-658, (1993).

- [7] Bromirski P.D., Chuang S., *SeisDig: Software to digitize scanned analog seismogram images*, University of San Diego, U.S.A., 2003, 28 pp.
- [8] Cahill T., Isacks B., *J. Geophys. Res.* 97, 17503-17529 (1992).
- [9] Castano J.C. and Zamarbide J.L., *Rev. Geofísica* 34, 17-38 (1991).
- [10] Castano J.C., *International Symposium on Earthquake Disaster Prevention* 3, 61-70 (1992).
- [11] Castellanos A., *Contribución a los estudios sísmicos en la República Argentina. El caso de San Juan. Monografías*, Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentina, I, II, III, 383 pp (1944).
- [12] Centro Regional de Información sobre Desastres. América Latina y El Caribe, on-line database, (www.crid.or.cr), (2005).
- [13] Centro Regional de Sismología para América del Sur, Intensidades sísmicas para los terremotos destructivos de Argentina, on-line catalog (www.ceresis.org), (2005).
- [14] Chinn D.S., Isacks B.L., *Tectonics* 2, 529-563, (1983).
- [15] Christensen D., Ruff L., *Bull. Seismol. Soc. Am.* 75, 1637-1656 (1985).
- [16] Colombo F., Busquets P., Ramos E., Vergés J., Ragona D., *J. South Am. Earth Sci.* 13, 611-626 (2000).
- [17] Comínguez A.H., Ramos V.A., *Revista Geológica de Chile* 18, 3-14, (1991).
- [18] Costa C., Machette M., Dart R., Bastias H., Paredes J.D., Perucca L.P., Tello G., Haller K., *U.S. Geol. Surv. Report* 00-0108, 76 pp., (2000).
- [19] *Diario La Nación, Argentina. Edición del 13 Junio de 1952.*
- [20] *Diario Los Andes*, on-line. Tapas históricas, www.losandes.com.ar/2001/0901/tapashistoricas.htm
- [21] Gilbert H., Beck S., Zandt G., *Geophys. J. Int.*, 165, 383-398, (2006).
- [22] Goldstein P., Dodge D., Firpo M., *SAC2000: Signal processing and analysis tools for seismologists and engineers, UCRL-JC-135963*, Invited contribution to the IASPEI International Handbook of Earthquake and Engineering Seismology (1999).
- [23] Greensfelder R., *Geology* 24, 62-68, (1971).
- [24] Groeber R.P., *Movimientos tectónicos contemporáneos y un nuevo tipo de dislocaciones*. (In: *Notas del museo de La Plata, Argentina*), pp. 365-375 (1944).
- [25] Gutscher M., Spakman W., Bijwaard H., Engdahl R., *Tectonics* 19, 814-833 (2000).
- [26] Harrington H., *Volcanes y terremotos*, Pleamar, Buenos Aires, Argentina, 251 pp., (1944).
- [27] INPRES, Listado de terremotos históricos, catalogo on-line, (www.inpres.gov.ar), (2008).
- [28] INPRES, *Microzonificación sísmica del Valle de Tulum, provincia de San Juan: Resumen ejecutivo*, San Juan, Argentina, 120 pp., (1982).
- [29] Instituto Nacional de Prevención Sísmica (INPRES), *El terremoto de San Juan del 23 de noviembre de 1977. Informe preliminar*, San Juan, República Argentina, 103 pp., (1977).
- [30] Jordan T.E., Allmendinger R.W., *The Sierras Pampeanas of Argentina: A modern analogue of Rocky Mountain foreland deformation*, *Am. J. Sci.* 286, 737-764, (1986).
- [31] Jordan T.E., Gardeweg M., *Tectonic evolution of the late Cenozoic Central Andes*, in: Z. Ben Avraham (Ed.), *Mesozoic and Cenozoic evolution of the Pacific margins*, Oxford University Press, New York, pp. 193-207, (1987).
- [32] Jordan T.E., Allmendinger R.W., Damanti J.F., Drake J.F., *J. Geol.* 101, 135-156, (1993).
- [33] Jordan T.E., *Retroarc foreland and related basins*, in: Busby C., Ingersall R. (Eds.), *Tectonics of sedimentary basins*, Blackwell Science, Cambridge, MA, pp. 331-362, (1995).
- [34] Kadinsky-Cade K., *Seismotectonics of the Chilean margin and the 1977 Cauce earthquake of western Argentina*. Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York, U.S.A., 1985, 253 pp.
- [35] Kadinsky-Cade K., Reilinger R., Isacks B., *J. Geophys. Res.* 90, 12691-12700, (1985).
- [36] Kanamori H., *Importance of historical seismograms for geophysical research*, in: Lee W.H.K., Meyers H., Shimazaki K. (Eds.), *Historical seismograms and earthquakes of the world*, Academic Press, Inc., pp.16-33, (1988).
- [37] Kay S., Mpodozis C., Ramos V., Munizaga F., *Magma source variations for mid-late Tertiary magmatic rocks associated with a shallowing subduction zone and a thickening crust in the central Andes (28° to 33°S)*, In: R.S. Harmon, C.W. Rapela (Eds.), *Andean magmatism and its tectonic setting*, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 265, 113-137, (1991).
- [38] Kendrick E., Bevis M., Smalley R.(Jr), Brooks B.A., Barriga R., Lauría E., Souto L.P., *J. South Am. Earth Sci.* 16, 125-131, (2003).
- [39] King G.C.P., Stein R.S., Lin J., *Bull. Seismol. Soc. Amer.* 84, 935-953, (1994).
- [40] Krugh W.C., Meigs A., *Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs* 35, pp. 97, (2003).
- [41] Langer C.J., Bollinger G.A., *Tectonophysics* 148, 131-146, (1988).
- [42] Langer C.J., Hartzell S., *Phys. Earth Planet. Inter.* 94, 121-132 (1996).
- [43] La Plata Seismic Observatory, *Boletín sismológico 15 de enero de 1944*, Observatorio Astronómico de la Universidad Nac. de La Plata, Argentina, pp. 1, (1944).
- [44] Lettis W.R., Wells D.L., Baldwin J.N., *Bull. Seismol. Soc. Am.* 87, 1171-1198 (1997).
- [45] Martínez R., Pérez A.M., *XI Congreso Geológico Argentino*. 2, 325-329, (1990).
- [46] Ortiz A., Zambrano J., 1981, *VIII Congreso Geológico Argentino* 3, 59-74, (1981).
- [47] Perucca L.P., Paredes J.D., *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57, 45-54, (2002).
- [48] Pujol J., Chiu J.M., Smalley R.(Jr.), Regnier M., Isacks B.L., Chatelain J.L., Vlasity J., Vlasity D., Castano J.C., Puebla N., *Bull. Seismol. Soc. Am.* 81, 2441-2457, (1991).
- [49] Ramos V.A., Cristallini E.O., Pérez D.J., *J. South Am. Earth Sci.* 15, 59-78, (2002).
- [50] Regnier M., Chatelain J.L., Smalley R.(Jr.), Chiu

- J.M., Isacks B., Araujo M., Bull. Seismol. Soc. Am. 82, 2549-2571, (1992).
- [51] Ruff L., Geophys. Res. Lett. 16, 1043-1046 (1989).
- [52] Schiffman C.R., Meigs A.J., Fall Meet. Suppl., Abstract T22C-04. Eos Trans. AGU 86(52), (2005).
- [53] Seismological Notes, Bull. Seismol. Soc. Am. 42, 280-281, (1952).
- [54] Siame L.L., Bellier O., Sébrier M., Bourlès D.L., Leturmy P., Pérez M., Araujo M.A., Geophys. J. Int. 161, 416-418, (2005).
- [55] Siame L.L., Bellier O., Sébrier M., Bourlès D.L., Leturmy P., Pérez M., Araujo M.A., Geophys. J. Int. 150, 241-260, (2002).
- [56] Smalley R.(Jr.), Pujol J., Regnier M., Chiu J.M., Chatelain J.L., Isacks B.L., Araujo M., Puebla N., Tectonics 12, 63-76, (1993).
- [57] Smalley R., Chiu J.M., Pujol J., Isacks B.L., Regnier M., Chatelain J.L., Araujo M., Seismological Research Letter, 62, 184-185, (1991).
- [58] Tillotson E., Nature, 153, 132-133, (1944).
- [59] Toda S., Stein R.S., Richards-Dinger K., Bozkurt S., J. Geophys. Res. 110, B05S16, doi:10.1029/2004JB003415, (2005).
- [60] Triep E., Quiroga M., Bilbao S., Alvarado P., Avila C., Lince F., López P., Olivares C., Pereyra M., Plasencia M., Rivas H., Ruiz F., Sabbione N., Sierra G., Staff C., Suárez E., Vergara M., Congreso Geológico Argentino CD-ROM, Artículo 249, 6 pp, (2002).
- [61] Tsutsumi H., Yeats R.S., Bull. Seismol. Soc. Am. 89, 1232-1249, (1999).
- [62] United States Geological Survey and the Southern California Earthquake Center, Science 266, 389-397, (1994).
- [63] Wells D.L., Coppersmith K.J., Bull. Seismol. Soc. Am. 84, 974-1002, (1994).
- [64] Wessel P., Smith W.H.F., Eos Trans. Am. Geophys. Un. 72, 441 y 445-446, (1991).
- [65] Von Gosen W., J. Struct. Geol. 14, 643-667, (1992).
- [66] Yáñez G.A., Cembrano J., Pardo M., Ranero C., Selles D., J. South Am. Earth Sci. 15, 23-38, (2002).
- [67] Zapata T.R., Allmendinger R.W., Tectonics 15, 1065-1083, (1996).

Manuscrito recibido el 2 de agosto de 2007.

Aceptado el 6 de setiembre de 2007.

CÚMULOS ESTELARES RELATIVAMENTE VIEJOS EN LA NUBE MENOR DE MAGALLANES: DOS NUEVOS CANDIDATOS IDENTIFICADOS

Andrés E. Piatti

Instituto de Astronomía y Física del Espacio, Casilla de Correo 67, Sucursal 28, 1428, Ciudad de Buenos Aires;
E-mail: andres@iafe.uba.ar

Resumen

Cúmulos estelares relativamente viejos en la Nube Menor de Magallanes: Dos nuevos candidatos identificados. En este trabajo presentamos resultados sobre las edades y contenido metálico de los cúmulos estelares de la Nube Menor de Magallanes (NMM) L110, L112 y L113, obtenidos a partir de observaciones fotométricas CCD CT_1 del sistema de Washington. Confirmamos que L113 es un cúmulo relativamente viejo y pobre en metales, y reportamos por vez primera que L110 y L112 son también cúmulos relativamente viejos ($t \sim 6.5 \times 10^9$ años). Las edades que derivamos refuerzan resultados previos que muestran que los cúmulos más viejos y pobres en metales se encuentran, con cierta dispersión, más alejados del centro de la galaxia. Por otra parte, el modelo de formación por *burst* aún resulta ser el paradigma más probable para describir la historia de formación estelar en la NMM. En este sentido, llamamos la atención sobre un posible segundo *burst* ocurrido hace $\sim 6-7 \times 10^9$ años, además del conocido y más reciente *burst* de hace $\sim 3 \times 10^9$ años.

Palabras clave: técnicas: fotométricas - galaxias: individual: NMM - galaxias: cúmulos estelares.

Abstract

Relatively old star clusters in the small magellanic cloud: two newly identified candidates. We present the results on the age and metallicity estimates of the Small Magellanic Cloud (SMC) clusters L110, L112 and L113 obtained from CCD Washington CT_1 photometry. We confirm L113 as a relatively old and metal-poor cluster, and report for the first time that L110 and L112 are also relatively old clusters ($t \sim 6.5$ Gyr). Their derived ages and metallicities reinforce previous suggestions that the further a cluster is from the centre of the galaxy, the older and more metal-poor it is, with some dispersion. In addition, the bursting star formation model still appears to be the most probable paradigm to describe the SMC's star formation history. We call attention to a second possible burst at $\sim 6-7$ Gyr, besides the known burst at ~ 3 Gyr.

Key words: techniques: photometric - galaxies: individual: SMC - galaxies: star clusters.

1. Introducción

La Nube Menor de Magallanes (NMM) alberga una población estimada de ~ 2000 cúmulos estelares. Chiosi et al. [4] han derivado edades a partir del ajuste de isócronas teóricas en los diagramas color-magnitud (DCM) para la mayor muestra de cúmulos estudiados hasta el presente (311) en la parte central de la galaxia. Otros estudios recientes han considerado muestras de cúmulos más pequeñas con alguna superposición entre ellos: Rafelski & Zaritsky [27] presentaron edades para 195 cúmulos estelares basadas en

una comparación de colores integrados con modelos estelares sencillos; Pessev et al. [17] han construido una nueva base de datos de magnitudes infrarrojas *JHK* para 75 cúmulos estelares; Piatti et al. [26] analizaron DCM de una muestra de 44 cúmulos estelares compuesta predominantemente por objetos con datos adquiridos por nuestro grupo. Como resulta claro de los resultados mencionados, si bien las edades y abundancias metálicas de los cúmulos estelares pueden derivarse de una manera relativamente expeditiva a partir de los DCM, aún resta mucho traba-

jo por hacer antes de disponer de una imagen completa de la historia de formación y evolución del sistema de cúmulos estelares de la NMM.

Distintos autores han abordado durante las últimas décadas diferentes cuestiones relativas a la historia de formación estelar en la NMM, su enriquecimiento metálico y parámetros estructurales. Da Costa & Hatzidimitriou [6] obtuvieron espectros para 7 cúmulos de la NMM con el fin de derivar abundancias metálicas precisas y sus dispersiones de velocidad, de modo de estudiar la relación edad-metalicidad (REM) y la dinámica de los cúmulos; Mighell, Sarajedini & French [12] analizaron datos de archivo del telescopio espacial Hubble de 5 cúmulos estelares viejos para investigar la secuencia de edad, con el objetivo de mejorar nuestro conocimiento acerca de la cronología en la formación estelar de la NMM; Rich et al. [28] reportaron edades para 7 objetos a partir de imágenes del telescopio Hubble, las cuales combinadas con datos previamente publicados, mostraron la existencia de dos grupos de edad entre los cúmulos estudiados; y Crowl et al. [5] utilizando las edades, las abundancias metálicas y las posiciones de 12 cúmulos tomados como patrones, determinaron el espesor de la galaxia en la línea de la visual hacia ella.

Durante los últimos años, nuestro grupo ha estado conduciendo un relevamiento de cúmulos estelares en la NMM con el objetivo de ampliar la muestra de objetos bien estudiados con edades y abundancias metálicas referidas a una escala homogénea [19, 23, 24, 25, 26]. Este programa y su progresiva continuación nos han ayudado a mejorar nuestro conocimiento acerca de la evolución química de la NMM. En la medida que el proyecto fue produciendo sus primeros resultados [19], resultó más claro que la NMM no se formó como en una perfecta caja cerrada, y que existen al menos dos épocas de formación de cúmulos, la primera hace $\sim 6 \times 10^9$ años y una más reciente hace $\sim 3 \times 10^9$ años, cualitativamente en concordancia con los resultados de Rich et al. [28].

Evidencias que favorecen una historia de formación de tipo *burst* han ido repetidamente confirmando este mecanismo de formación en subsecuentes trabajos; en particular, Piatti et al. [23, 26] mostraron la existencia de dos episodios principales. El *burst* más reciente parece estar en concordancia con un encuentro cercano entre ambas Nubes de Magallanes (NM) y la Vía Láctea [1], y con sus respectivas REM que muestran una marcada complementaridad [20]. Más aún, hemos mostrado [23] que la NMM ha permanecido notablemente inhomogénea a través de toda su extensión –químicamente hablando–, desde su

nacimiento hasta hace aproximadamente 1×10^9 años. Tal inhomogeneidad parece estar de acuerdo con un resultado posterior [24], respecto de que la actual relación edad-posición para los cúmulos de la NMM en el disco interior sugiere no sólo la posibilidad de que los cúmulos se hayan formado en un escenario *outside-in*, como en un colapso relativamente rápido, sino que además el disco interior pudo haberse formado durante un escenario de formación tipo *burst*. La combinación de una población de cúmulos más vieja y pobre en metales distribuida por toda la NMM, y una población de cúmulos más joven y rica en elementos pesados principalmente formados en el disco interior –como también muestran Piatti et al. [25]–, sugiere la presencia de un gradiente radial y otro de edad para el disco de la NMM, con alguna dispersión. Esta tendencia resulta más marcada para las edades de los cúmulos que para sus abundancias metálicas [25, 26].

En este trabajo, presentamos resultados sobre tres cúmulos (L110, L112, y L113), dos de los cuales (L110 y L112) no habían sido estudiados en detalle hasta el presente, y que resultaron ser cúmulos relativamente viejos, como L113. La próxima Sección describe las observaciones obtenidas y la reducción de los datos recolectados. La Sección 3 presenta el procedimiento seguido para estimar los parámetros estructurales de los cúmulos, mientras que la Sección 4 trata sobre la estimación de las edades y abundancias metálicas de los cúmulos a partir de los DCM. El análisis lo continuamos en la Sección 5 con una discusión de los resultados y sus implicaciones. Finalmente, nuestros resultados se resumen en la Sección 6.

2. Observaciones y reducción

Las observaciones fotométricas de L110, L112 y L113 fueron realizadas con la *Danish Faint Object Spectrograph and Camera* (DFOSC) del telescopio de 1.54 m del Observatorio Europeo Austral (ESO, La Silla, Chile). Para guardar consistencia con nuestros anteriores trabajos, empleamos los filtros *C* y *T1* del sistema de Washington [3]. Y como en ocasiones anteriores, sustituimos el filtro original *T1* por un filtro R_{KC} que tiene una eficiencia tres veces mayor [7]. El campo de la DFOSC es de 13.7×13.7 minutos de arco con una escala de placa de $0.42''/\text{pixel}$. La Tabla I muestra la planilla de observación con los filtros, los tiempos de exposición, las masas de aire y la calidad de las imágenes estimada (seeing). Todos los datos fueron adquiridos en condiciones fotométricas. Estrellas standard de la lista de Geisler [7] fueron observadas para obtener la transformación de la observaciones al sistema standard.

Tabla I. Planilla de observación

Cúmulo	Ascensión Recta (h m s)	Declinación (° ' ")	l (°)	b (°)	fecha	filtro (s)	exposición de aire	masa (")	seeing
L110	01 34 26	-72 52 28	298.56	-43.89	5-XI-1999	<i>C</i>	1800	1.46	1.6
						<i>R</i>	600	1.46	1.4
L112	01 35 58	-75 27 28	299.23	-41.35	4-XI-1999	<i>C</i>	1800	2.10	1.8
						<i>R</i>	600	2.16	1.4
L113	01 49 28	-73 43 42	297.44	-42.78	29-XII-1999	<i>C</i>	1800	1.43	1.7
						<i>R</i>	600	1.62	1.6

Las características instrumentales (por ejemplo, nivel del punto cero, variación en la sensibilidad pixel a pixel) en las imágenes CCD fueron removidas usando las tareas standard en IRAF. Las magnitudes fotométricas fueron obtenidas usando rutinas de identificación de estrellas y ajustes del perfil de intensidad de los programas DAOPHOT/DAOMASTER [31]. Correcciones de apertura por variaciones radiales se aplicaron a todas las imágenes. Las magnitudes instrumentales resultantes se transformaron al sistema standard empleando ecuaciones similares a las utilizadas por Piatti et al. [18]. Las desviaciones cuadráticas medias de los ajustes realizados resultaron siempre menores a 0.015 mag. Los errores típicos resultaron ser en promedio: $\sigma_{T1} < 0.01$ mag para $T1 = 19$, ~ 0.05 mag para $T1 = 21$, y ~ 0.15 mag para $T1 = 22.5$; $\sigma(C-T1) < 0.01$ para $T1 = 19$, ~ 0.07 mag para $T1 = 21$, y ~ 0.17 mag para $T1 = 22.5$.

3. Parámetros estructurales de los cúmulos

El conocimiento de las coordenadas centrales de los cúmulos, sus perfiles de densidad estelar y las principales características de sus campos circundantes son valiosos para desentrañar las características propias del cúmulo de aquéllas que corresponden al campo. Para determinar las posiciones centrales de los cúmulos, computamos primero el número de estrellas distribuidas a lo largo de las direcciones x e y de las imágenes atravesando los cúmulos dentro de franjas de 150 pixeles de ancho. El ancho de las franjas se fijó de modo de incluir estrellas ubicadas bien lejos de los cúmulos y, al mismo tiempo, minimizar el número de estrellas del propio campo, lo que solamente aumenta el nivel del fondo estelar en los perfiles de densidad estelar proyectados. Asimismo, los conteos se realizaron utilizando intervalos de 25, 50 y 75 pixeles con el propósito de evaluar la influencia de las resoluciones espaciales consideradas en la determinación de los centros de los cúmulos. Una vez que obtuvi-

mos las distribuciones proyectadas en las direcciones x e y , realizamos ajustes de funciones de Gauss usando la rutina NGAUSSFIT del paquete STSDAS de IRAF. Adoptamos una única función de Gauss, y fijamos el valor de la constante (es decir, asumimos una densidad estelar del campo uniforme) y del término lineal de la función de Gauss al valor correspondiente de la densidad del fondo del cielo y cero, respectivamente. El centro de la función de Gauss, su amplitud y su ancho máximo a mitad de altura actuaron como variables. Iteramos el procedimiento de ajuste una vez en promedio, luego de eliminar un par de puntos discrepantes. Las fuentes más importantes de error en el establecimiento de los centros de los cúmulos provino del relativamente pequeño cociente entre el número de estrellas de los cúmulos y de los campos circundantes, y de las fluctuaciones en el número de estrellas dentro de la región de los cúmulos, debido a variaciones en la densidad estelar del propio cúmulo y del campo. Las posiciones centrales de los cúmulos se determinaron finalmente con una precisión de ± 20 pixeles en todos los casos.

Luego, construimos los perfiles radiales de los cúmulos a partir de los cuales estimamos sus radios –generalmente utilizados como indicadores de la extensión del cúmulo–, y establecimos las áreas sobre las cuales las estrellas del campo prevalecen. La posibilidad de disponer de un área de estrellas del campo es muy importante para separar la secuencia fiducial del cúmulo de la del campo, y apropiadamente medir la contaminación de estrellas del campo en los DCM de los cúmulos. Los perfiles radiales de la densidad estelar de los cúmulos se construyen generalmente realizando recuentos estelares en anillos concéntricos alrededor del centro del cúmulo y normalizando los conteos en cada anillo a la unidad de área. Este procedimiento permite trazar el perfil radial hasta el círculo más grande a partir del cual los restantes comienzan a caer fuera del campo observado. Sin embargo, con la intención de ir aún más lejos del centro del cúmulo,

decidimos seguir otro método basado en el conteo de estrellas ubicadas en cuadrados de 50 pixeles de lado, distribuidos por todo el campo. Así, el número de estrellas por unidad de área para un dado radio r se puede calcular directamente a través de la expresión:

$$(n_{r+25} - n_{r-25}) / ((m_{r+25} - m_{r-25}) \times 50^2),$$

donde n_j and m_j representan los números de estrellas contadas y cuadrados incluidos dentro de un círculo de radio r , respectivamente. Vale la pena notar que este método no requiere de un círculo completo de radio r dentro del campo observado para ser capaz de estimar la densidad media a esa distancia. Más aún, obtuvimos perfiles radiales de densidad estelar que se extienden un 50% más (en distancia al centro del cúmulo) de los que hubiesemos obtenido considerando círculos completos dentro de los campos observados.

4. Características físicas de los cúmulos

Confeccionamos varios DCM para cada cúmulo basados en diferentes extracciones circulares, para conseguir aislar apropiadamente las estrellas de los cúmulos de las de sus respectivos campos circundantes. Claramente, los DCM de las regiones más interiores no contienen solamente

estrellas de los cúmulos, pero minimizan bastante la influencia de estrellas del campo en las secuencias principales del cúmulo. Los DCM de los campos circundantes que minimizan la contaminación de estrellas de los cúmulos se construyeron a partir de las extracciones circulares más externas. Estas áreas se eligieron de modo que yacieran bien alejadas de la extensión visible de los cúmulos. La Figura 1 muestra los DCM adoptados para los cúmulos (paneles superiores) y de los campos de estrellas circundantes (paneles inferiores). La elección de los distintos radios para los cúmulos resultó un proceso iterativo y ligeramente subjetivo. Utilizamos como referencia los anchos máximos a mitad de altura de las funciones de Gauss ajustadas a los perfiles radiales de densidad estelar de los cúmulos, como hicimos en trabajos previos de esta serie (ver, por ejemplo, [26] y la referencia allí). Basados también en trabajos anteriores, estimamos que la contaminación de estrellas del campo en los DCM de los cúmulos que adoptamos es inferior al 10% en todos los casos.

Nuestro interés primeramente consiste en determinar edades y abundancias metálicas de cada cúmulo de la muestra. Con el fin de mantener consistencia, hemos utilizado las mismas téc-

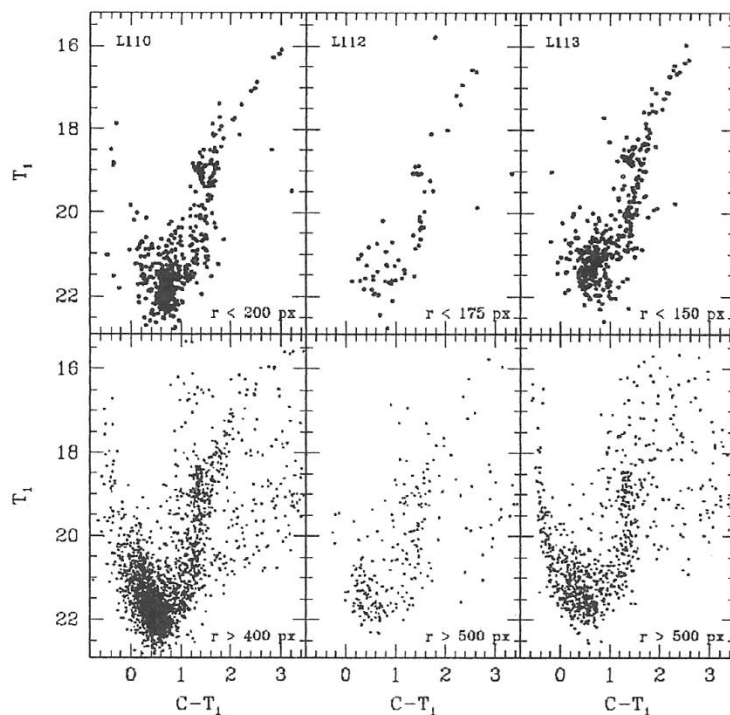


Fig. 1. Diagramas color-magnitud T_1 vs $C-T_1$ para las estrellas medidas en los tres campos de los cúmulos observados. Los radios de extracción utilizados (en pixeles) se indican en cada panel.

nicas para medir estas cantidades que empleamos en estudios anteriores de cúmulos de la NMM [19, 23]. Primero, adoptamos un módulo de distancia de $(m-M)_0 = 18.77 \pm 0.06$ mag [5] conjuntamente con las siguientes ecuaciones: $E(C-T_1) = 1.97 \times E(B-V)$ y $MT_1 = T_1 - 2.62 \times E(B-V) - 18.77$ de Geisler & Sarajedini [9]. Los valores de los enrojecimientos los tomamos de los mapas de extinción de Burstein & Heiles [2] y Schlegel, Finkbeiner, & Davis [29]. Dado que las estimaciones de enrojecimiento difieren solamente en algunos centésimos, adoptamos el valor promedio de ambos excesos de color (ver Tabla II).

Las edades se calculan determinando la diferencia en magnitud δT_1 entre el *clump* de las gigantes y el *turnoff* de la Secuencia Principal a partir de los DCM de los cúmulos, y utilizando la ecuación (4) de Geisler et al. [8] para obtener las edades. Vale la pena notar que esta técnica de medición de edades no requiere de fotometría absoluta. Las diferencias δT_1 se listan en la Tabla II; sus incertezas $s(\delta T_1)$ provienen de considerar los errores fotométricos para las magnitudes T_1 correspondientes al *clump* de las gigantes y para el *turnoff* y/o la dispersión intrínseca de los DCM. Luego, a partir de la ecuación (4) de Geisler et al. [8] obtuvimos para L110, L112 y L113 edades de 5.1 ± 0.9 , 5.4 ± 0.9 , y 4.0 ± 0.7 mil millones de años, respectivamente. Los errores en las edades derivadas provienen de la propagación de errores a través de la ecuación (4) de Geisler et al.

Todas nuestras determinaciones previas de edades de cúmulos de la NMM [19, 23, 24, 25] están referidas a una escala de edad donde Lindsay 1 tiene una edad de 9×10^9 años [15]. En dicha escala, L113 tiene una edad de 5.3 ± 1.3 mil millones [12], de modo que hemos adicionado 1.3×10^9 años a las edades que derivamos arriba. Los errores de las edades finalmente adoptadas resultaron ligeramente más grandes que los calculados previamente, ya que hemos tenido en cuenta el error en la determinación de la edad de L113 estimado por Mighell et al. [12]. En la Tabla II listamos las edades finales de los cúmulos. En cualquier caso, L110 y L112 son claramente más viejos que L113 y por lo tanto resultan dos

nuevos cúmulos relativamente viejos descubiertos en la NMM.

Las abundancias metálicas de los cúmulos fueron estimadas a partir de la comparación de las ramas de las estrellas gigantes rojas de los cúmulos con las ramas de gigantes rojas fiduciales de cúmulos globulares obtenidas por Geisler & Sarajedini [9]. La dispersión de los datos en el plano $[MT_1, (C-T_1)_0]$ –con las diferentes líneas de isoabundancia superpuestas– se utilizó para asignar los errores a los valores de las abundancias metálicas derivados. Las abundancias metálicas obtenidas a partir de esta comparación se corrigieron luego por efectos de edad vía las prescripciones dadas por Geisler et al. [10]. Hacemos notar que las abundancias químicas derivadas de esta manera están en buen acuerdo con aquellas derivadas a partir de la comparación con las apropiadas isócronas teóricas (ejemplo, [12, 21, 22]). En la Tabla II listamos las abundancias metálicas resultantes, donde hemos tenido en cuenta los errores asociados con la corrección por efecto de edad mencionada arriba. Finalmente, comparamos las edades derivadas con las que se obtienen ajustando los DCM de los cúmulos con las isócronas teóricas de Girardi et al. [11]. Empleamos isócronas para $Z = 0.001$ y 0.004 , ya que no existen isócronas para $Z = 0.002$, y confirmamos las edades derivadas de la Tabla II.

5. Análisis y discusión

Tan lejos como podemos asegurar, L113 es el único cúmulo de la muestra con estimaciones previas de su edad y su abundancia metálica. Mould et al. [13] obtuvieron una edad de 5×10^9 años a partir de datos fotométricos CCD *BR*, adoptando un módulo de distancia y una razón hierro a hidrógeno de $(m-M)_0 = 18.8$ y $[\text{Fe}/\text{H}] = -1.4 \pm 0.2$, respectivamente. Luego, Seidel, Da Costa & Demarque [30] reanalizaron la fotometría de Mould et al. [13] y derivaron una edad de $(5 \pm 1) \times 10^9$ años con $(m-M)_0 = 18.8$, y de $(4 \pm 1) \times 10^9$ años con $(m-M)_0 = 19.3$ –en ambos casos adoptaron una abundancia química de $[\text{Fe}/\text{H}] = -1.4 \pm 0.1$ –. Da Costa & Hatzidimitriou [6] emplearon datos espectroscópicos centrados en el

Tabla II. Parámetros fundamentales de cúmulos estelares de la NMM

Cúmulo	$\langle E(B-V) \rangle$ (mag)	$T_1(\text{MSTO})$ (mag)	$T_1(\text{RC})$ (mag)	$\sigma \delta T_1$ (mag)	Edad ($\times 10^9$ años)	$[\text{Fe}/\text{H}]$	R ($^\circ$)
L110	0.030 ± 0.005	21.60 ± 0.10	19.05 ± 0.05	2.55 ± 0.15	6.4 ± 1.1	-1.15 ± 0.25	3.07
L112	0.060 ± 0.010	21.60 ± 0.10	19.00 ± 0.05	2.60 ± 0.15	6.7 ± 1.1	-1.10 ± 0.25	3.94
L113	0.030 ± 0.010	21.10 ± 0.10	18.75 ± 0.05	2.35 ± 0.15	5.3 ± 1.0	-1.40 ± 0.25	4.17

triplete del Ca II de estrellas gigantes de L113 para medir su abundancia metálica. Ellos obtuvieron una razón hierro a hidrógeno de $[\text{Fe}/\text{H}] = -1.44 \pm 0.16$, lo cual conduce a una edad de $t = (6 \pm 1) \times 10^9$ años. El contenido metálico derivado por Da Costa & Hatzidimitriou está referido a la escala de abundancias metálicas definida por Zinn & West [32], que es a su vez la misma escala de abundancias metálicas utilizadas por Geisler & Sarajedini [9] para trazar sus ramas gigantes standard, y que nosotros empleamos para determinar las abundancias metálicas de la presente muestra de cúmulos.

Más recientemente, Mighell, Sarajedini & French [12], a partir de observaciones realizadas con la Cámara de Gran Campo del Telescopio Espacial, estimaron la edad y la abundancia metálica de L113 en $(5.3 \pm 1.3) \times 10^9$ años y -1.24 ± 0.11 , respectivamente. Estas determinaciones previas de edad y de abundancia química de L113 están en buen acuerdo con nuestros valores presentes. Por lo tanto, confirmamos que L113 es un cúmulo relativamente viejo de la NMM, pobre en elementos pesados, y un sólido control en la estimación de las edades y abundancias metálicas de los cúmulos L110 y L112, los cuales no habían sido estudiados hasta el presente.

Nuestros resultados muestran que L110 y L112 son cúmulos de la NMM relativamente viejos ($t \sim 6.5 \times 10^9$ años) con razones hierro a hidrógeno ~ 0.3 décimas más altas –más ricos en metales– que los cúmulos de la NMM previamente conocidos con edades similares (ver Tabla III de Da Costa & Hatzidimitriou [6]). Más aún, hasta el presente existen solamente nueve cúmulos conocidos en la NMM con edades mayores que $\sim 5 \times 10^9$ años –incluido L113–; los restantes cúmulos estudiados en la galaxia son más jóvenes que 3×10^9 años. Por lo tanto, incorporar dos nuevos cúmulos a la lista de los cúmulos más viejos de la NMM es de fundamental importancia para mejorar nuestro conocimiento de la evolución química de esta galaxia satélite. Además, el hecho de que sus contenidos metálicos sean más elevados que los de los otros cúmulos de la NMM con edades similares, puede arrojar una nueva luz sobre los posibles escenarios de formación y evolución de la galaxia.

Incluyendo estos tres cúmulos, hemos investigado el enriquecimiento químico de la NMM empleando edades y metalicidades de 44 cúmulos estelares, puestos estos parámetros físicos en una escala homogénea [20, 23, 24, 25]. Para facilitar el estudio de las edades y abundancias metálicas de los cúmulos en relación a su distribución espacial, adoptamos un sistema de referencia elíptico con su eje mayor orientado en

dirección con el cuerpo principal de la galaxia y con un cociente b/a de 0.5. La Figura 2 muestra las posiciones de los 44 cúmulos relativos al centro óptico de la NMM –asumimos como coordenadas centrales: 00h 52m 45s, $-72^\circ 49' 43''$ (J2000) [5]–. Los 41 cúmulos provenientes de nuestros anteriores trabajos están graficados con círculos abiertos pequeños; L110 y L112 se muestran con círculos llenos grandes, mientras que L113 está representado con un círculo abierto grande. Los semiejes mayores de las elipses trazadas en la figura tienen radios de 2 y 4 grados, respectivamente. Por completitud, incluimos en la última columna de la Tabla II las distancias galactocéntricas proyectadas (R) que calculamos para cada cúmulo.

Con la finalidad de examinar cómo varían las edades y las abundancias metálicas de los cúmulos en función de la distancia al centro de la NMM, computamos para cada cúmulo el valor del semieje (a) que una elipse tendría si ésta estuviera centrada en el centro de la NMM, tuviera un cociente b/a de 0.5, y uno de los puntos de su trayectoria coincidiera con la posición del cúmulo. En este escenario, un mismo valor de semieje mayor correspondería a todos los cúmulos ubicados sobre una misma elipse. En las Figuras 3 y 4 graficamos los semiejes calculados en término de las edades y las abundancias metáli-

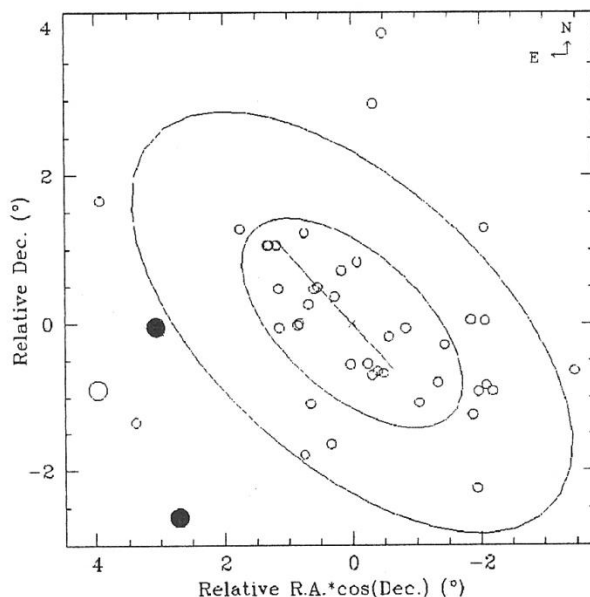


Fig. 2. Posiciones de los campos de L110 y L112 (círculos llenos grandes) y L113 (círculo abierto grande) respecto del cuerpo principal de la NMM (línea recta) y su centro óptico (cruz). Las posiciones de los 41 cúmulos estelares incluidos en [26] también se muestran con círculos abiertos pequeños.

cas de los cúmulos, respectivamente, donde los cúmulos del presente estudio y aquéllos provenientes de la literatura los representamos con cuadrados grandes (L110, L112 = llenos, L113 = abierto) y pequeños, respectivamente. Las posiciones de L110, L112 y L113 en estas figuras confirman que existe una tendencia clara -más notable en la Figura 3-, en el sentido de que los cúmulos más alejados del centro de la galaxia son más viejos y pobres en metales, con alguna dispersión, tal como también lo muestran los resultados de Noel et al. [14]. En consecuencia, el gradiente de abundancia metálica de la Figura 4 parece más bien reflejar la combinación de una población de cúmulos más viejos y pobres en metales distribuidos por toda la NMM y una población más joven y rica en elementos químicos mayormente formados en el disco interior.

En la Figura 5 mostramos la relación edad-metalicidad que construimos a partir de la muestra ampliada de 44 cúmulos. Hemos superpuesto también dos modelos de formación estelar con el propósito de compararlos con los resultados observacionales. La línea sólida representa la historia de formación de la NMM de acuerdo al modelo de tipo *burst* de Pagel & Tautvaivien   [16], mientras que la línea a trazos representa una galaxia simple y cerrada con formación estelar continua, asumiendo homogeneidad química [6]. La apariencia de la Figura 5 aún confirma que el modelo de formación de tipo *burst* sigue siendo el paradigma más probable para describir la formación estelar en la NMM. Sin embargo, la dispersión en la abundancia metálica para el rango de edades de entre 6 y 7 mil millones de años -L110 y L112 son los cúmulos más ricos en elementos pesados- sugiere otro posible *burst* -primeramente mostrado por Rich et al. [28]-, además del claro *burst* en la formación de cúmulos hace 3×10^9 años. Mucho más trabajo se requiere para clarificar y cuantificar estas tendencias sugeridas.

6. Resumen

En este trabajo presentamos resultados obtenidos a partir de observaciones fotométricas CCD en el sistema de Washington, utilizando las bandas *C* y *T₁*, en los campos de los cúmulos estelares L110, L112 y L113 de la NMM. El análisis de los datos fotométricos conduce a las siguientes conclusiones principales:

i) L110 y L112 resultan ser cúmulos relativamente viejos ($t \sim 6.5 \times 10^9$ años), los cuales ahora se agregan a la lista de los otros nueve cúmulos más viejos conocidos en esta galaxia. L113 es confirmado también en este grupo de cúmulos.

ii) Las edades y las abundancias metálicas de L110, L112 y L113 refuerzan sugerencias

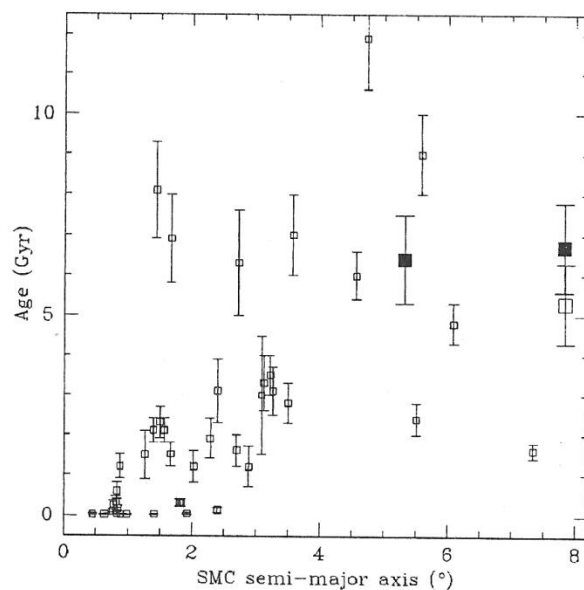


Fig. 3. Edades de los cúmulos en función de los semiejes mayores de las elipses con $b/a = 0.5$, centradas en el centro óptico de la NMM, alineadas a lo largo del cuerpo principal de la NMM, que pasan a través de las posiciones de los cúmulos. Los cuadrados llenos más chicos representan los 41 cúmulos incluidos en [26]. L110 y L112 están representados con cuadrados llenos grandes, mientras que L113 por un cuadrado abierto grande.

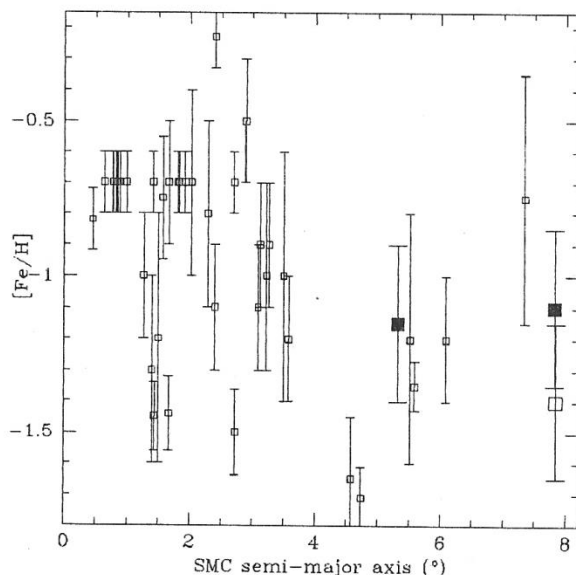


Fig. 4. Abundancias metálicas de los cúmulos en función de los semiejes mayores de las elipses con $b/a = 0.5$, centradas en el centro óptico de la NMM, alineadas a lo largo del cuerpo principal de la NMM, que pasan a través de las posiciones de los cúmulos. Los símbolos son como en la Figura 3.

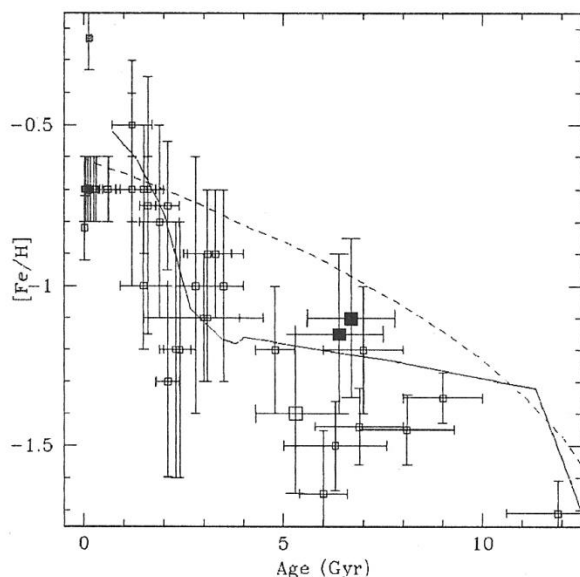


Fig. 5. Relación edad-metalicidad para los cúmulos estelares de la NMM. Los símbolos son como en la Figura 3.

previas con respecto a la evolución química de la NMM, en el sentido de que los cúmulos más alejados del centro de la galaxia son más viejos y pobres en elementos pesados. Esta tendencia es más notable para las edades de los cúmulos que para sus abundancias metálicas.

iii) Además, el modelo de formación estelar de tipo *burst* continúa siendo el más probable paradigma para describir la formación de la NMM. En este contexto, hacemos notar la existencia de un posible *burst* hace $\sim 7 \times 10^9$ años, además del ya bien conocido *burst* de hace $\sim 3 \times 10^9$ años.

Referencias

- [1] Bekki K., Couch W.J., Beasley M.A., Forbes D.A., Chiba M., Da Costa G.S., *The Astrophysical Journal*, 610, L93 (2004)
- [2] Burstein D., Heiles C., *The Astronomical Journal*, 87, 1165 (1982)
- [3] Canerna R., *The Astronomical Journal*, 81, 228 (1976)
- [4] Chiosi, E., Vallenari, A., Held, E.V., Rizzi, L., Moretti, A., *Astronomy & Astrophysics*, 452, 179 (2006)
- [5] Crowl H.H., Sarajedini A., Piatti A.E., Geisler D., Bica E., Clariá J.J., Santos, Jr., J.F.C., *The Astronomical Journal*, 122, 220 (2001)
- [6] Da Costa G.S., Hatzidimitriou D., *The Astronomical Journal*, 115, 1934 (1998)
- [7] Geisler D., *The Astronomical Journal*, 111, 480 (1996)
- [8] Geisler D., Bica E., Dottori H., Clariá J.J., Piatti A.E., Santos Jr., J.F.C., *The Astronomical Journal*, 114, 1920 (1997)
- [9] Geisler D., Sarajedini A., *The Astronomical Journal*, 117, 308 (1999)
- [10] Geisler D., Piatti A.E., Bica E., Clariá J.J., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 341, 771 (2003)
- [11] Girardi L., Bertelli G., Bressan A., Chiosi C., Groenewegen M.A.T., Marigo P., Salasnich B., Weiss A., *Astronomy & Astrophysics*, 391, 195 (2002)
- [12] Mighell K.J., Sarajedini A., French R.S., *The Astronomical Journal*, 116, 2395 (1998)
- [13] Mould J.R., Da Costa, G.S., Crawford M.D., *The Astrophysical Journal*, 280, 595 (1984)
- [14] Noel, N.E.D., Gallart, C., Costa, E., Mendez, R.A., *The Astronomical Journal*, 133, 2037 (2007)
- [15] Olszewski E.W., Suntzeff N.B., Mateo M., *Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, 34, 511 (1986)
- [16] Pagel B.E.J., Tautvaišien G., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 299, 535 (1998)
- [17] Pessev P.M., Goudfrooij P., Puzia Th.H., Chandar R., *The Astronomical Journal*, 132, 781 (2006)
- [18] Piatti A.E., Geisler D., Bica E., Clariá J.J., Santos Jr. J.F.C., Sarajedini A., Dottori H., *The Astronomical Journal*, 118, 2865 (1999)
- [19] Piatti A.E., Santos Jr., J.F.C., Clariá J.J., Bica E., Sarajedini A., Geisler D., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 325, 792 (2001)
- [20] Piatti A.E., Sarajedini A., Geisler D., Bica E., Clariá, J.J., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 329, 556 (2002)
- [21] Piatti, A.E., Clariá, J.J., Ahumada, A.V., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 340, 1249 (2003a)
- [22] Piatti A.E., Geisler D., Bica E., Clariá J.J., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 343, 851 (2003b)
- [23] Piatti A.E., Sarajedini A., Geisler D., Seguel, J., Clark, D., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 358, 1215 (2005a)
- [24] Piatti, A.E., Santos Jr., J.F.C., Clariá J.J., Bica, E., Ahumada, A.V., Parisi, M.C., *Astronomy & Astrophysics*, 440, 111 (2005b)
- [25] Piatti A.E., Sarajedini A., Geisler D., Clark, D., Seguel, J., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 377, 300 (2007a)
- [26] Piatti A.E., Sarajedini A., Geisler D., Gallart D., Wischnjewsky M., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, (2007b) (en prensa)
- [27] Rafelski M., Zaritsky D., *The Astronomical Journal*, 129, 2701 (2005)
- [28] Rich, R.M., Shara, M., Fall, S.M., Zurek, D., *The Astronomical Journal*, 119, 197 (2000)
- [29] Schlegel D.J., Finkbeiner D.P., Davis M., *The Astrophysical Journal*, 500, 525 (1998)
- [30] Seidel E., Da Costa G.S., Demarque P., *The Astrophysical Journal*, 313, 192 (1987)
- [31] Stetson P.B., *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 106, 250 (1994)
- [32] Zinn R., West M.J., *The Astrophysical Journal Supplement*, 55, 45 (1984)

Manuscrito recibido el 2 de agosto de 2007.

Aceptado el 27 de setiembre de 2007.



ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Autoridades

Académicos Titulares

Académicos Honorarios

Académicos Eméritos

Académicos Correspondientes en el Exterior

Académicos Correspondientes Nacionales

Secciones

Comisiones

Administración

AUTORIDADES
Ejercicio 2006 - 2008

Presidente

Dr. ALEJANDRO J. ARVIA

Vicepresidente

Dr. Ing. RAÚL A. LOPARDO

Secretario General

Dr. ENRIQUE J. BARAN

Secretario de Actas

Ing. EDUARDO NÚÑEZ

Tesorero

Dr. ROBERTO L. O. CIGNOLI

Protesorero

Dr. ROBERTO E. CUNNINGHAM

ACADÉMICOS TITULARES

	Fecha de nombramiento
1. Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2. Ingeniero ROBERTO D. COTTA	18-10-1969
3. Doctor ALEJANDRO J. ARVIA	19-05-1973
4. Doctor HORACIO H. CAMACHO	19-05-1973
5. Doctor MARIO A.J. MARISCOTTI	25-04-1986
6. Ingeniero HORACIO C. REGGINI	28-08-1987
7. Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
8. Doctor RODOLFO R. BRENNER	24-06-1988
9. Doctor CARLOS SEGOVIA FERNÁNDEZ	24-06-1988
10. Doctor PEDRO J. AYMÓNINO	30-06-1989
11. Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
12. Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
13. Ingeniero FÉLIX J. LILLI	28-07-1995
14. Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
15. Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
16. Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
17. Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
18. Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
19. Doctor ROBERTO L.O. CIGNOLI	24-04-1998
20. Ingeniero EDUARDO NÚÑEZ	28-08-1998
21. Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
22. Doctora VIRPI S. NIEMELA*	28-07-2000
23. Doctor JOSÉ R. GALVELE	29-06-2001
24. Doctor JORGE V. CRISCI	27-07-2001
25. Doctor ROBERTO P.J. PERAZZO	25-04-2003
26. Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
27. Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
28. Ingeniero BRUNO V. FERRARI BONO	29-10-2004
29. Doctor ROBERTO E. CUNNINGHAM	26-11-2004
30. Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
31. Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
32. Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
33. Ingeniero HUMBERTO CIANCAGLINI	01-06-2007
34. Doctor CARLOS WASHINGTON RAPELA	01-06-2007
35. Doctor RICARDO GUILLERMO DURAN	31-08-2007
36. Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007

*Falleció el 18 de diciembre de 2006

ACADÉMICOS

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor **Daniel R. Bes** (La Lucila, Buenos Aires), Ingeniero **Arnoldo J. L. Bolognesi** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **James W. Cronin** (Chicago, Illinois, Estados Unidos), Doctor **Richard Ernst** (Winterthur, Suiza), Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, Estados Unidos), Doctor **Chintamani N. R. Rao** (Bangalore, India), Doctor **Frederick Sanger** (Cambridge, Inglaterra).

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Rosendo Pascual** (La Plata, Buenos Aires), Ingeniero **Luis F. Rocha** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Roque Scarfiello** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **Pedro N. Stipanovic** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor Miguel Angel **Alario y Franco** (Madrid, España) Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Jorge E. Allende** (Santiago, Chile), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), Doctor **Agustín Arévalo Medina** (La Laguna, España), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Doctor **Allen J. Bard** (Austin, Texas, Estados Unidos), Doctor **Klaus-Jürgen Bathe** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **José Bernabéu Alberola** (Burjassot, Valencia, España), Ingeniero **Vitelmo V. Bertero** (Berkeley, California, Estados Unidos), Doctor **David I. Blockley** (Bristol, Inglaterra), Profesor **Vinicio Boffi** (Roma, Italia), Doctor **Luis A. Caffarelli** (Princeton, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), Doctor **Eduardo E. Castellano** (San Carlos, San Pablo, Brasil), Doctor **Michael Clegg** (Irvine, California, Estados Unidos), Doctor **Juan Alberto Costamagna** (Santiago, Chile), Doctor **Mischa Cotlar*** (Caracas, Venezuela), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, California, Estados Unidos), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor **Britton Chance** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor **John W. Daly** (Bethesda, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Walter F. Davidson** (Ottawa, Ontario, Canadá), Ingeniero **Don U. Deere** (Gainesville, Florida, Estados Unidos), Profesor **Patrick J. Dowling** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Horacio A. Farach** (Columbia, South Carolina, Estados Unidos), Doctor **Rodolfo Gambini** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Eduardo D. Glandt** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Rafael A. Guarga Ferro** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Bernard L. Horecker** (Fort Myers, Florida, Estados Unidos), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Gerhard H. Jirka** (Karlsruhe, Alemania), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctora **Eugenia Kalnay** (College Park, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge,

**Falleció el 16 de enero de 2007*

Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Profesor-Doctor **Dieter M. Kolb** (Ulm, Alemania), Doctor **Bernt Krebs** (Münster, Alemania), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor **Pierre Léna** (París, Francia), Doctor **Enrique P. Lessa** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Jorge Lewowicz** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Emilio Lluís Riera** (México, México), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Doctor **James R. Mattoon** (Colorado Springs, Colorado, Estados Unidos), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), Profesor-Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Daniele Mundici** (Firenze, Italia), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, Inglaterra), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **Rafael Radi** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Peter H. Raven** (St. Louis, Missouri, Estados Unidos), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor-Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Sixto Ríos García** (Madrid, España), Doctor **Juan G. Roederer** (Fairbanks, Alaska, Estados Unidos), Profesor-Doctor **Herbert W. Roesky** (Göttingen, Alemania), Doctor **Edmundo Rofman** (París, Francia), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor-Ingeniero **Juan Carlos Santamarina** (Atlanta, Georgia, Estados Unidos), Doctor **Alberto Sirlin** (New York, Estados Unidos), Doctor **Edward C. Slater** (Southampton, Inglaterra), Doctor **Peter Thieberger** (Upton, New York, Estados Unidos), Doctor **Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), Doctor **José Luis Torrea Hernández** (Madrid, España), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Miguel Ángel Virasoro** (Roma, Italia), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Gales), Profesor-Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania).

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario H. Burgos** (Mendoza), Doctor **Mario A.G. Castagnino** (Rosario), Doctor **Enrique Castellano** (La Plata), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Doctor **Francisco de la Cruz** (S.C. de Bariloche), Doctor **Diego de Mendoza** (Rosario, Santa Fe), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Alberto S.C. Fava** (La Plata), Doctor **Roberto J. Fernández Prini** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **Telasco García Castellanos** (Córdoba), Doctor **Félix E. Herrera** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Hugo J.F. Maccioni** (Córdoba), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Doctor **Rubén D. Piacentini** (Rosario), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Edmundo A. Rúveda** (Rosario), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctor **Roberto J.J. Williams** (Mar del Plata), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Víctor J. Yohai.

Secretario: Dr. Norberto Fava

Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Gustavo Corach, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto A. Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Alberto Pignotti, , Dr. Jorge E. Solomin y Dra. Mariana D. Weissmann.

SECCIÓN DE INGENIERÍA

Presidente: Dr. Roberto E. Cunningham

Secretario: Ing. Bruno V. Ferrari Bono

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Ing. Eduardo N. Dvorkin, Ing. Félix J. Lilli, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Eduardo Núñez e Ing. Horacio C. Reggini.

SECCIÓN DE CIENCIAS QUÍMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLÓGICAS

Presidente: Dr. Enrique J. Baran.

Secretario: Dr. Rodolfo R. Brenner.

Vocales: Dr. Alejandro J. Arvia, Dr. Pedro J. Aymonino, Dr. Horacio H. Camacho, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Jorge V. Crisci, Dr. José R. Galvele, Dr. Armando J. Parodi, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman.

COMISIONES

COMISIÓN DE BECAS Y PREMIOS

Miembros: Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin, Dr. Alberto Pignotti.

COMISIÓN DE BIBLIOTECA

Miembros: Dr. Enrique J. Baran, Ing. Bruno V. Ferrari Bono, Dr. Víctor J. Yohai.

**COMISIÓN DE
INTERPRETACIÓN Y REGLAMENTO**

Miembros: Dr. Pedro J. Aymonino, Ing. Félix Lilli, Dr. Norberto A. Fava.

**COMISIÓN DE
PUBLICACIONES**

Miembros: Dr. Enrique J. Baran, Ing. Bruno V. Ferrari Bono, Dr. Víctor J. Yohai.

**COMISIÓN DE
SUPERVISIÓN DEL INSTITUTO DE BOTÁNICA DARWINION**

Miembros: Dr. Jorge V. Crisci, Dr. Armando J. Parodi.

**COMISIÓN ESPECIAL PARA
EL MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS**

Miembros: Dr. Gustavo Corach, Dr. Edgardo A. Disalvo (Asesor Ad-Hoc), Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Roberto Fernández Prini (Académico Correspondiente), Dr. Roberto Cunningham, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman, Dr. Enrique Vasini (Asesor Ad-Hoc).

**COMISIÓN ESPECIAL DE
ENERGÍA**

Miembros: Ing. Ernesto Badaraco (Asesor Ad-Hoc), Dr. Gabriel Barceló (Asesor Ad-Hoc), Dr. Roberto Cunningham, Dr. Ing. Raúl Lopardo, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Ing. Horacio C. Reggini, Dr. Walter E. Triaca (Académico Correspondiente)

**COMISIÓN ESPECIAL DE
ÉTICA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

Coordinador: Dr. Daniel R. Bes (Académico Honorario).

Miembros: Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Armando J. Parodi, Ing. Arturo Bignoli

**COMISIÓN ESPECIAL DE
CIENCIAS DEL AGUA**

Coordinador: Dr. Ing. Raúl A. Lopardo.

Miembros: Dra. Inés Camillioni (Asesora Ad-Hoc), Ing. Bruno V. Ferrari Bono, Dr. Dr. Jorge Adolfo Massa (Asesor Ad-Hoc), Ing. Armando Sánchez Guzmán (Asesor Ad-Hoc), Ing. Rafael Seoane (Asesor Ad-Hoc).