ANALES

ISSN 2451-8182



TOMO 60 BUENOS AIRES 2017

SUMARIO

I.	HOMENAJES
	• El Cincuentenario del CONICET. El papel de la ANCEFN en su creación, por E.J. Baran
	Dr. Pedro J. Aymonino, por E.J. Baran
	• Ing. Arnoldo J. Bolognesi, por E. Núñez
	Dr. Roberto E. Cunningham, por A. Calvelo
	Dr. Pedro Stipanicic, por H.H. Camacho
II.	INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS
	• Presentación del Dr. Carlos W. Rapela como Académico Titular, por H.H. Camacho
	• La formación del continente sudamericano, por C.W. Rapela
	\bullet Presentación del Dr. Ricardo Durán como Académico Titular, por $J.~E.~Solomin$
	• Presentación del Dr. Héctor Vucetich como Académico Titular, por H. Fanchiotti
	• Presentación del Dr. Miguel A. Alario y Franco, como Académico Correspondiente en Madrid, por E.J. Baran
	• Presentación de la Dra. Marta Rosen como Académica Titular, por R.A. Lopardo
	Presentación del Dr. Miguel A. Virasoro como Académico Correspondiente en Roma, por A. Pignotti
Ш	. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" - AÑO 2008
	• Apertura del acto de entrega de premios, por E.H. Charreau
	• Nuevos procesos catalíticos ecocompatibles en química fina: síntesis de iononas. Trabajo presentado por C. R. Apesteguía al recibir el <i>Premio Consagración de la ANCFN-2008</i> por la Sección de Ingeniería
	• El proceso de cristalización fraccionada o fraccionamiento Rayleigh en el macizo anorstítico de Sierra de Maz. Trabajo presentado por J.A Dahlquist con motivo de recibir el premio Félix González Bonorino en Ciencias de la Tierra.
	• Pulsaciones de estrellas enanas blancas. Trabajo presentado por A.H. Córsico con motivo de recibir el premio Virpi Niemela en Astronomía
	• Dynamic combinatorial chemistry and synthetic receptors. Trabajo presentado por <i>R.L.E. Furlán</i> con motivo de recibir el premio <i>Pedro J. Aymonino</i> en Química

	•	Nanostructured bridged silsesquioxanes via sol-gel synthesis. Trabajo presentado por M.A. Fanovich con motivo de recibir el premio Ernesto E. Galloni en Nanotecnología	93
IV.	CC	DMUNICACIONES DE ACADÉMICOS	
	•	Las Academias en la actualidad: relación con la sociedad, la educación y la universidad; su ayuda en la tarea de construcción de un mundo civilizado permanente de paz y belleza, por <i>H.C.Reggini</i>	103
	•	$^{57} {\rm Fe\textsc{-}M\ddot{o}ssbauer}$ study of a ${\rm Fe^{II}}_4{\rm O}_4$ cubane-like moiety, por $R.C.Mercader$ y $E.J.Baran$	109

I

HOMENAJES

EL CINCUENTENARIO DEL CONICET EL PAPEL DE LA ANCEFN EN SU CREACIÓN

Enrique J. Baran

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

Se cumple este año el cincuentenario de la creación del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), un organismo que ha tenido, y sigue teniendo, una trascendencia y un impacto notable en el desarrollo y la consolidación de la Ciencia y la Tecnología de nuestro país. Y en esta etapa de recordación y festejos es importante resaltar en forma muy especial la decisiva participación que tuvo la ANCEFN en este acontecimiento.

Primeros antecedentes

El 17 de mayo de 1951, por decreto N° 9695/51 del entonces Presidente general Juan Domingo Perón, se creó el Consejo Nacional de Investigaciones Técnicas y Científicas (CONITYC), dependiente de la Presidencia de la Nación, y que de inmediato convocó a algunos de los más importantes científicos de ese momento para lograr el afianzamiento y desarrollo del mismo.

Un año antes se había creado también la Comisión Nacional de Energía Atómica, para fomentar el desarrollo de la energía nuclear en el país.

A poco de su creación el CONITYC realizó un relevamiento de las diferentes actividades de investigación en marcha en el país, tanto en el sector público como en el privado y de inmediato, y en el marco del llamado Segundo Plan Quinquenal, propició estimular y mejorar la enseñanza de la Química y la Física en el nivel secundario.

Luego de la revolución que derrocó al Presidente Perón en 1955, el CONITYC pasó a ser simplemente la Dirección Nacional de Investiga-

Manuscrito presentado y aceptado el 3 de junio de 2008.

ciones Científicas y Técnicas. Sin embargo, el reconocimiento de la importancia de la Ciencia y Tecnología para asegurar el desarrollo nacional siguieron latentes, llevando entre otras cosas a la creación del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria-INTA (1956), del Instituto Antártico Argentino (1956), del Instituto Nacional de Tecnología Industrial-INTI (1957) y a la refundación del Consejo de Investigaciones, ya con su actual nombre de Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Y fue precisamente en esta etapa refundacional en la que nuestra Academia tuvo una importante y decisiva participación.

Antecedentes de la creación del CONICET

A fines del año 1956 la Presidencia provisional de la Nación realizó, a través de la Casa Militar, una encuesta entre las Universidades e instituciones científicas del país para conocer opiniones, inquietudes, y necesidades del sistema científico. La Academia respondió a esta consulta el 6 de marzo de 1957, por medio de una nota firmada por su Presidente Alfredo Sordelli y su Secretario General Venancio Deulofeu.

En esta presentación la Academia manifestó su preocupación por la escasez de hombres de ciencia y por la falta de condiciones favorables que incentivaran a los jóvenes argentinos a dedicarse a la actividad científica. Lamentó, asimismo, el escaso interés oficial en fomentar estas actividades, resaltando fuertemente la importancia que las mismas tienen para el adelanto y crecimiento del país, enfatizando que el bienestar, la salud, la producción, la riqueza, el poder, la cultura y la defensa nacional son fuertemente dependientes de los avances científico-tecnológicos.

Y, a los efectos de promover esos avances, la Academia aconsejó la creación de un Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, dirigido por hombres de ciencia, que debería ayudar al rápido desarrollo de la investigación original, así como otorgar subsidios, elementos de trabajo y becas. Asimismo, ese Consejo debería promover el progreso de la investigación científica y tecnológica, fomentando la incorporación de nuevos investigadores al sistema, abriendo nuevos campos de estudio e incentivando la formación de investigadores jóvenes.

Asimismo, efectuó una interesante y valiosa serie de recomendaciones para mejorar la enseñanza secundaria, induciendo el desarrollo de la capacidad crítica y fomentando la enseñanza experimental, propugnado también el establecimiento de la dedicación exclusiva tanto en la docencia como en la investigación.

Y, finalmente realizó recomendaciones de tipo legislativo-impositivo, para facilitar las inversiones destinadas a la investigación, la creación de fundaciones que coadyuven al desarrollo científico-tecnológico, así como para facilitar la importación de equipos, drogas, libros y otros elementos indispensables para la labor científica.

Este pormenorizado análisis realizado por la ANCEFN fue publicado en los principales diarios de la capital y fue también motivo de artículos editoriales en "La Nación" y "La Prensa".

Como consecuencia inmediata, el Vicepresidente Provisional de la Nación, contralmirante Isaac F. Rojas, convocó a la Academia para seguir intercambiando ideas sobre esta cuestión. La correspondiente audiencia tuvo lugar el 31 de mayo y a la misma asistieron los académicos Sordelli, Sánchez Díaz, Deulofeu, Collo, Braun Menéndez, Houssay, Parodi, Isnardi, Galloni, Blaquier, Vignau y Besio Moreno. Los mismos volvieron a ratificar y a explicar y extender las propuestas oportunamente elevadas por escrito y sus ideas e inquietudes encontraron un eco muy favorable. Tal es así, que allí mismo se encomendó a la Academia que formulase un provecto fundamentando la necesidad y finalidades de un Consejo de Investigaciones.

De inmediato se formó una Comisión Especial integrada por Houssay, Braun Menéndez, Deulofeu y Sánchez Díaz, a la que se integró también en algunos momentos Galloni, y que elaboró el proyecto solicitado el que, finalmente, fue aprobado por el plenario académico del 7 de junio de 1957. A los pocos días, el 13 de junio, una delegación integrada por los académicos Deulofeu, Sánchez Díaz, Isnardi y Galloni, lo entregó en la Casa de Gobierno, en manos del Vicepresidente Provisional de la Nación.

Creación del CONICET

A partir de ese momento se inician una serie de tramitaciones para concretar el proyecto, y que fueron seguidas muy de cerca, y en forma continuada por la ANCEFN, consciente de la trascendencia de lo que estaba en juego. Durante estas gestiones la Academia intervino una vez más, en forma directa, a través de los doctores Braun Menéndez y Sánchez Díaz quienes mantuvieron una entrevista con el Dr. Félix González Bonorino, Jefe de Investigaciones Científicas del Ministerio de Educación y Justicia, quien también debía expedirse sobre el proyecto y quien prestó un fuerte apoyo a la iniciativa. En ese momento, se realizaron algunos retoques más al documento original, insistiendo particularmente en la imprescindible autarquía del organismo a crearse, para reducir al mínimo las trabas burocráticas y administrativas.

Finalmente, estos persistentes empeños de la Academia se vieron coronados por el éxito y el Gobierno Provisional, con fecha 5 de febrero de 1958, dictó el decreto N° 1291 creando el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. El decreto lleva la firma del Presidente Provisional, general Aramburu, y está refrendado por el Vicepresidente Provisional, contralmirante Rojas, y los ministros Acdel E. Salas, Adalberto Krieger Vasena, Victor J. Majó, Teodoro Hartung y Jorge H. Landaburu.

El Decreto determina la creación del CONICET, estableciendo que tendrá su sede en la Capital Federal y dependerá directamente del Presidente de la Nación. En el art. 2° explicita las funciones del Consejo, en el 3° determina la constitución, integración y duración del Directorio y en los siguientes fija las atribuciones del Directorio y del Presidente y determina los recursos que el organismos deberá recibir anualmente.

El primer Directorio, nombrado por el Gobierno, estuvo integrado por Bernardo A. Houssay, Félix González Bonorino, Venancio Deulofeu, Eduardo Braun Menéndez, Fidel Antonio Alsina Fuertes, Alberto E. Sagastume Berra, Luis F. Leloir, Humberto Ciancaglini, Rolando García, Eduardo De Robertis, Ignacio Piroski, Alberto J. Zanetta y Lorenzo R. Parodi, designándose también al Dr. Julio C. Gancedo, Director General de Cultura y al contralmirante Helio López, en representación de la junta de Investigaciones y Experimentaciones de las Fuerzas Armadas. Como puede observarse, seis de estos directores, Houssay, Deulofeu, Braun Menéndez,

Leloir, Sagastume Berra y Parodi, eran miembros titulares de nuestra Academia.

Por votación de ese Directorio, Bernardo A. Houssay fue electo como primer Presidente del CONICET.

Conclusiones

Este breve repaso histórico permite reconocer y recordar claramente la importancia central que tuvo el accionar de nuestra Academia en el proceso de creación del CONICET y ayuda a rememorar el nombre de los prestigiosos colegas que nos precedieron en la labor académica, y cuyo ímpetu, dedicación, visión de futuro y amor a la labor creadora de la Ciencia, nos legaron una institución que ha sido trascendental para el desarrollo científico-tecnológico y para el progreso de nuestra Patria.

Documentación adicional

En el volumen 13, del año 1958, y en las páginas 131 a 141, de los *Anales* de nuestra Academia ha quedado registrado en forma muy detallada todo el proceso de creación del CONICET, comentado brevemente en esta nota. Los aspectos fundamentales del mismo están también brevemente analizados en el volumen 27 (1975), de esos mismos *Anales* (páginas 241 a 243) en el que los académicos Venancio Deulofeu, Ernesto E. Galloni y Luis A. Santaló presentan y analizan la Historia de la ANCEFN, con motivo del primer centenario de la misma, festejado el año anterior.

PEDRO J. AYMONINO: 1928-2008

Enrique J. Baran

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

Nuestro querido colega y amigo, Pedro José Aymonino, falleció el 5 de marzo de este año generando un profundo y doloroso vacío, no sólo en nuestra comunidad sino en todo el ámbito académico-científico nacional. La trascendencia, calidad e impacto de su labor docente y científica le deparan, ya mismo, un sitial de honor entre los grandes hombres de la Ciencia argentina.

En efecto, la llegada del Dr. Aymonino a la Cátedra de Química Inorgánica de la entonces Facultad de Química y Farmacia (hoy Facultad de Ciencias Exactas) de la Universidad Nacional de La Plata, a comienzos de la década de los '60, produjo un fuerte impacto en la forma de enseñar y trabajar con esa disciplina que a partir de ese momento ya no fue la misma, ni en La Plata, ni en el resto de nuestro país.

En muy poco tiempo, el Prof. Aymonino logró imponer en La Plata no sólo un nuevo ritmo y estilo de enseñanza, sino una perspectiva totalmente novedosa, con un enfoque ágil, moderno, continuamente cambiante y actualizado, que mostró -por vez primera- toda la belleza, posibilidades y potencialidades de la Química Inorgánica en un contexto totalmente nuevo e impensado hasta entonces. Y el impacto general de estos cambios fue muy grande, rápido y amplio. A través de contactos con colegas y amigos de otras Universidades, y de presentaciones y discusiones en Congresos y Reuniones nacionales bien pronto muchos otros docentes e investigadores, a lo largo y ancho del país, percibieron esas novedades y la importancia de los cambios que se estaban generando.

A los primeros tesistas platenses que hacia mediados de los años '60 comenzamos a disfrutar y ayudamos a consolidar esta nueva mane-

Manuscrito recibido y aceptado en julio de 2008.

ra de ver y enfocar la Química Inorgánica, se sumó bien pronto un constante flujo de becarios, pasantes y doctorandos de Universidades del interior, deseosos de formarse y de adquirir experiencias en este atractivo campo de la Ciencia. Y así, poco a poco, se fue consolidando una amplia y densa red de químicos inorgánicos la que, también por el aporte continuado y valioso de esos primeros discípulos, hoy cubre una gran parte de nuestro territorio nacional, pudiendo decirse que la mayoría de los actuales químicos inorgánicos argentinos son, directa o indirectamente, discípulos de Aymonino. Más aún, los contactos que esa red ha logrado establecer y mantener con grupos del exterior, a través de estudios posdoctorales, becas, o convenios de diverso tipo, la han integrado plenamente al ámbito internacional, generando una superred de colosales y magníficas dimensiones que ahora abarca muchísimos países, de varios Continentes.

Y si ahora, desde esta perspectiva actual, inmersos en la superred que hemos ayudado a generar, volvemos a mirar hacia atrás, hacia los orígenes, hacia el iniciador y conductor de todo este proceso, veremos simplemente una figura colosal y emblemática: la de Pedro J. Aymonino. Y por estos motivos considero que es totalmente justo afirmar que en la Argentina hay una Química Inorgánica antes, y otra, después de Aymonino.

La otra obra importante que nos legó Aymonino, fue la creación y consolidación del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), dependiente del CONICET y de la UNLP, y que funciona en el ámbito de esta última institución. Esta importante etapa de sus realizaciones se inició con la creación del Programa de Química Inorgánica (QUINOR) en 1980, el que finalmente, y a partir de 1995, se transformó en el actual CEQUINOR, del cual fue Director desde sus co-

mienzos y hasta el año 2000 en el que, como su primero y más antiguo discípulo, tuve el orgullo y la satisfacción de sucederlo. En el Programa primero, y en el actual Centro después, Aymonino volcó sus mejores esfuerzos y energías hasta lograr generar un espacio de investigación serio y moderno, razonablemente equipado, y capaz de albergar en su seno a todos los interesados en acercarse e integrarse al mismo. Además, logró establecer allí un ambiente de fuerte compañerismo y amistad entre todos sus integrantes, fomentando un clima de sana competencia y de amor por la Ciencia y la docencia. Y, de alguna manera, fueron sus propias acciones, su honestidad intelectual, su personalidad franca y afable, y su inquebrantable espíritu de trabajo y lucha los que marcaron siempre ese camino a todos.

A partir de 1992, y cuando el CONICET creó los Laboratorios Nacionales de Investigaciones y Servicios (LANAIS), Aymonino consiguió organizar y poner en marcha un Laboratorio en Espectrofotometría Óptica (LANAIS-EFO) en el que se instalaron una serie de instrumentos y accesorios, únicos en Latinoamérica, y que ampliaron de manera notable las posibilidades de trabajo de todos los investigadores platenses y aún de otros Centros y Universidades Nacionales así como de países vecinos.

Pedro José Aymonino había nacido en La Plata el 20 de julio de 1928 y realizó sus estudios secundarios en el famoso y ya histórico Colegio Nacional, dependiente de la UNLP. En 1953 obtuvo el título de Licenciado en Química de la Facultad de Química y Farmacia de la misma Universidad y al año siguiente el de Doctor en Química, habiendo sido el primer tesista que el Profesor Hans J. Schumacher dirigió en nuestro país. Inmediatamente, viajó a Alemania para realizar su formación posdoctoral en la Universidad de Frankfurt am Main, como becario de la Fundación "Alexander von Humboldt", siendo unos de los primeros argentinos en recibir esa beca en el período de posguerra. En Frankfurt trabajó con el Profesor Hermann Hartmann, uno de los iniciadores de la Teoría del Campo de Ligandos y de sus aplicaciones al estudio espectroscópico de complejos de coordinación. Durante sus trabajos y estudios en Alemania tuvo el primer contacto profundo con herramientas y modelos de la mecánica cuántica, aplicados a problemas de interés químico y allí se generó también su acercamiento a la Química Inorgánica, a la que permanecería permanentemente ligado a partir de ese momento.

Si bien después de su regreso a La Plata, continuó realizando tareas docentes y de investigación en el área de la Fisicoquímica, obteniendo incluso la habilitación docente en esa disciplina en 1959, su intención fue siempre la de volcarse definitivamente a la Química Inorgánica, objetivo que finalmente logró al año siguiente, en que fue designado Profesor Adjunto de esa asignatura, alcanzando rápidamente la jerarquía de Titular, al poco tiempo. A partir de 1961 se incorpora también a la Carrera del Investigador Científico del CONICET de la que se retiró en 1998, como Investigador Superior.

Para finalizar esta breve homenaje parece adecuado remarcar algunos otros importantes logros e hitos académico-científicos que jalonaron su trayectoria, entre los cuales merecen destacarse especialmente los siguientes: Profesor Emérito de la UNLP (1995), y Profesor Honorario de las Universidades Nacionales de Tucumán (1988) y San Luis (2003), Miembro de esta Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (desde 1989), de la Academia de Ciencias para el Mundo en Desarrollo-TWAS (Trieste, 1996), de la Academia de Ciencias de América Latina (Caracas, 1987) y Miembro Correspondiente de la Academia Europea de Artes, Ciencias y Letras (Paris, 1993). Había recibido también el Diploma al Mérito de la Fundación KONEX (1983), el Premio "Herrero Ducloux" de esta Academia (1984), el Premio "Horacio Damianovich" en Química Inorgánica de la Asociación Química Argentina (1999) y el Premio Consagración "J.J. Kyle" de la misma Asociación (2001).

Asimismo, dirigió más de veinte trabajos de Tesis Doctoral y participó en forma activa en una enorme cantidad de reuniones nacionales e internacionales así como en la organización de diversos eventos científicos en el país y el exterior. Fue un viajero incansable y trataba de coordinar esas actividades con sus compromisos científicos, disfrutando enormemente de sus viajes y de las experiencias y conocimientos que en ellos logró acumular. Conocía muy bien muchos países de las Américas y de Europa, pero también llegó a conocer China, India, Egipto, Senegal, Israel, los Emiratos Árabes, Australia y Nueva Zelanda. También integró los Comités Editoriales de varias publicaciones científicas especializadas y fue siempre un activo y muy eficiente miembro de grupos y comisiones de trabajo en la UNLP y en el CONICET, integrando también en varios períodos la Mesa Directiva de esta Academia v colaborando con grupos asesores de la TWAS.

Con motivo de su 70° cumpleaños (1998) un numeroso grupo de discípulos, colegas y amigos organizaron una reunión científica en su homenaje en La Plata, la que volvió a repetirse con motivo de su 75° aniversario (2003), ocasión en la cual la Asociación Química Argentina, adhirió a este homenaje editando un volumen especial de su publicación *Journal of the Argentine Chemical Society*, conteniendo quince artículos, que le fueron dedicados por colegas argentinos y extranjeros.

Sus intereses científicos abarcaban numerosos y variados aspectos de la Química Inorgánica y la Fisicoquímica. Dedicó especial atención a la Química Inorgánica Estructural, a la Química de Coordinación, al estudio de mecanismos de reacción y a la aplicación de diversos métodos espectroscópicos al estudio y caracterización de compuestos y sistemas inorgánicos. A todas estas temáticas hizo aportes sumamente relevantes y valiosos los que quedan plasmadas en unos dos centenares de publicaciones científicas originales y de otras tantas comunicaciones

a congresos y reuniones realizadas en el país y el exterior.

Si bien nos acaba de abandonar físicamente, estamos totalmente convencidos de que su espíritu seguirá marcando la ruta a nuevas y futuras generaciones de químicos inorgánicos argentinos y que su nombre perdurará no sólo a través de su valiosa labor científica y académica, o de la existencia del CEQUINOR -indisolublemente unido a su nombre y a su obra- sino también a través de la obra y acción de sus numerosísimos discípulos, que nos sentimos orgullosos de serlo, y que nos consideramos fuertemente comprometidos a seguir sus enseñanzas y sus ejemplos, académicos y de vida.

Dr. Aymonino, querido amigo y querido Maestro, muchas gracias!

ARNOLDO J.L. BOLOGNESI: 1914-2008

Eduardo Núñez

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

El Ingeniero Arnoldo Bolognesi nació en Bragado, Pcia. de Buenos Aires, donde completó sus estudios primarios y secundarios. Se recibió de Ingeniero Civil con Diploma de Honor en la Universidad de Buenos Aires, en 1936. Antes, había empezado a trabajar en la Dirección Nacional de Vialidad. Desde 1951 se desempeñó en la actividad privada.

Muy joven tuvo la impar oportunidad de tener como maestros en la Universidad de Harvard a K. Terzaghi y a A. Casagrande, quienes crearon y lideraron respectivamente el desarrollo de la Mecánica de Suelos y Fundaciones, hoy denominada internacionalmente como Geotécnica; fue el primer argentino graduado en estas disciplinas y, consecuente con esta circunstancia que le otorgó privilegios y responsabilidades, fue Profesor Fundador de los respectivos cursos en las Universidades de La Plata y Buenos Aires.

Su tarea profesional, practicada en el más alto nivel, su servicio universitario prolongado casi cuarenta años, sus investigaciones en el campo de la ingeniería teórica y aplicada durante más de medio siglo (primera publicación técnica: 1938 - última publicación técnica: 2003), su participación descollante en congresos nacionales e internacionales de la especialidad, y el reconoci-

Presentación realizada el 29 de agosto de 2008.

miento unánime certificado por las distinciones de las que fue objeto por sus pares, acreditan los méritos suficientes como para ser considerado uno de los ingenieros civiles más importantes de la Argentina.

Entre otras distinciones Bolognesi fue designado como Miembro Honorario de la Sociedad Argentina de Ingeniería Geoténica, Premio Konex 1983, Maestro de la Ingeniería, y Académico Honorario de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Fue el primer Presidente para Sudamérica de la International Society for Soil Mechanics and Foundation Engineering, ha recibido reconocimientos explícitos de Universidades Argentinas e instituciones de países americanos. En el IX Congreso Panamericano de 1991, recibió la Plaqueta de Plata en reconocimiento a su destacada contribución al desarrollo de la Mecánica de Suelos y la Ingeniería Geotécnica en América.

En su larga actuación como docente universitario, generó el profundo interés por la Ingeniería Geotécnica en muchos estudiantes y discípulos que luego integraron los grupos de especialistas con los que cuenta el país.

El Ingeniero Bolognesi falleció en Buenos Aires el 14 de agosto del corriente. La relevancia de su desempeño, el nivel de sus contribuciones y su impecable conducta universitaria, permiten asegurar que hoy la ingeniería argentina se ha empobrecido.

ROBERTO E. CUNNINGHAM: 1935-2008

Alfredo Calvelo

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

El Dr. Roberto E. Cunningham nació en La Plata donde completó sus estudios primarios y secundarios. En 1959 se recibió de Doctor en Ciencias Químicas en la Universidad Nacional de La Plata. Profesional brillante, se destacó en todas las actividades que encaró.

Comenzó su carrera docente en 1957 como Ayudante Alumno y ya en 1961 era Profesor Titular de Procesos Unitarios en la Universidad Nacional de La Plata. En 1962 pasó a desempeñarse como Profesor con dedicación exclusiva en la Universidad de Buenos Aires y en 1966 retornó a la Universidad de La Plata donde se desempeñó ininterrumpidamente hasta 2001. Excelente docente, sus clases eran disfrutadas por sus alumnos por lo claras y amenas. Plasmó sus enseñanzas con la publicación de dos libros: "Fundamento del Diseño de Reactores" (1978) y "Diffusion in Gases and Porous Solids" (1980).

En cuanto a la investigación, se inició como Becario del CONICET y luego de una estadía en la Universidad de California comenzó a organizar un grupo de trabajo sobre cinética catalítica en la Universidad de Buenos Aires. A su regreso a la Universidad de La Plata en 1966 con buena parte de sus colaboradores, continuó con esa línea de trabajo extendiéndose a su vez hacia reacciones sólido-gas no catalizadas en el entonces Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas (LEMIT). En 1971 ingresó a la Carrera del Investigador Científico del CONICET. Su desempeño en la investigación científico-tecnológica que continuó hasta 1975, además de generar cerca de 60 trabajos publicados en revistas con referato de nivel internacional, dio como fruto la formación de un sólido grupo de investigación. Muchos de sus discípulos son

Presentado y aceptado el 17 de diciembre de 2008.

hoy exitosos investigadores en distintas Universidades del país.

En 1975 inicia su etapa en la industria. Pasa a desempeñarse en Atanor S.A. donde ocupa diversos puestos gerenciales hasta 1992 a la vez que ocupa cargos directivos en Tecnor y Petroquímica General Mosconi. En 1992 ingresa como Director General al entonces Instituto Argentino del Petróleo (IAP), que en 1996 se transforma en el Instituto Argentino del Petróleo y el Gas (IAPG), donde se desempeñó hasta su fallecimiento. Paralelamente, coordinó desde su creación la Asociación Petroquímica Latinoamericana (APLA) donde fue Secretario General.

De esta época, su actividad incansable deja infinidad de logros, entre los que cabe destacar la publicación de numerosos libros sobre biomasa y energía, cerca de 30 artículos técnicos, la organización de seminarios, el dictado de cursos y la presentación de conferencias en innumerables congresos y reuniones técnicas nacionales e internacionales.

En función de tan brillante actividad, recibió numerosos premios e ingresa a esta Academia como Miembro Titular en 2004, actuando como Presidente de la Sección Ingeniería a partir del año siguiente y accediendo a la Vicepresidencia de la Academia en 2008, pocos meses antes de su fallecimiento.

Si bien creo que el mejor homenaje que puede hacerse a un trabajador incansable como el Dr. Cunningham es describir su brillante legado, tal cual he intentado hacer en los párrafos precedentes; habiendo colaborado largo tiempo con él, no puedo dejar de mencionar su especial capacidad de trabajar siempre con alegría (nunca lo vi enojado) y mezclar la actividad formal con la diversión. Los años que trabajamos juntos (de 1967 a 1973) tuvieron una característica que raramente volví a experimentar: alta producción

científica y máxima diversión. Trabajábamos dura y entusiastamente en el desarrollo de modelos matemáticos de reacciones sólido-gas pero, cuando llegábamos a un punto donde las ideas no aparecían, automáticamente cambiaba el foco poniendo la creatividad al servicio de alguna broma. Eran bromas sofisticadas a las que se abocaba con la misma pasión que momentos antes dedicaba a los modelos matemáticos. Son numerosas las anécdotas sobre esa característica suya de romper con la circunspección aún en los momentos más formales.

El otro aspecto humano que tampoco puedo dejar de mencionar, fue su pasión por el fútbol y en especial por su querido Estudiantes de La Plata. Dueño de una memoria prodigiosa era capaz de recordar jugadas, partidos y fechas.

Falleció el 15 de Octubre de 2008 luego de sobrellevar, siempre con una sonrisa y sin reducir sus múltiples actividades, varios años de enfermedad.

Su brillante capacidad, la relevancia de sus contribuciones, su actividad constante, siempre construyendo con incansable entusiasmo, pronostica una sentida ausencia y una pérdida irreparable para la tecnología química en nuestro país.

PEDRO NICOLÁS STIPANICIC: 1921-2008

Horacio H. Camacho

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

El fallecimiento del Dr. Pedro N. Stipanicic causó profundo pesar en la comunidad geológica argentina, en la que gozaba de gran aprecio y respeto por sus cualidades personales, científicas y profesionales. Sus amplios conocimientos sobre la geología argentina, su constante disposición para la discusión de las ideas y la rectitud que caracterizó a todos sus actos, constituyeron algunas de las facetas más destacables de su personalidad.

Promotor de importantes iniciativas y proyectos científicos y tecnológicos, organizó y presidió instituciones, mostrando en ello un gran entusiasmo, eficacia y responsabilidad. Fue autor de valiosos aportes a la geología y paleontología argentinas y dio gran impulso a la exploración y producción del uranio en Argentina y otros países.

Nació en Buenos Aires el 6 de julio de 1921 y falleció en la misma ciudad el 2 de diciembre de 2008.

En la Universidad de Buenos Aires se graduó de Doctor en Ciencias Naturales, con Diploma de Honor, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (1947) y en la Facultad de Ingeniería obtuvo el Doctorado en Geología del Petróleo. Fue uno de los alumnos más destacados entre los egresados del Servicio Geográfico del Instituto Geográfico Militar.

Su ejercicio de la docencia incluyó el dictado de cursos de Geología Histórica y Regional y de Paleontología en las Universidades de Buenos Aires y La Plata (1955-1961), así como la dirección de Cursos Internacionales y Conferencista (1961-1985) sobre temas de prospección y explotación del uranio en diversos países.

Inició sus actividades profesionales en Yacimientos Petrolíferos Fiscales cuando aun era estudiante, desarrolando investigaciones geoló-

Recibido y aceptado el 27 de marzo de 2009.

gicas en distintas regiones del país. En el año 1953 fue designado Asesor Geólogo de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), en la que cumplió una descollante actuación, llegando a ejercer la Gerencia del Departamento de Materias Primas Nucleares (1960-1963) y creó la Gerencia de Materias Primas Nucleares con Delegaciones Provinciales en las que actuaban geólogos especializados en la prospección, cateo, exploración y producción del uranio. En varias oportunidades ocupó la Presidencia de la CNEA en ausencia de sus titulares y, en 1981 fue designado Investigador Emérito de dicha Institución.

Al Dr. Stipanicic se debió la organización de la exploración uranífera en nuestro país, la formación de profesionales con experiencia en la geología y explotación del uranio y la utilización de tecnologías modernas no empleadas en el país e incluso en América del Sur, como las primeras prospecciones aéreas.

Entre los años 1974-1979 Stipanicic actuó en Viena, en la Agencia Internacional de Energía Atómica como Asesor Principal del Gobierno Iraní dirigiendo el Sector de Materias Primas Nucleares, y, entre 1979-1983 obtuvo, por concurso internacional, el cargo de Oficial Principal responsable del Sector Materias Primas Nucleares de la OIEA, con sede en Viena.

Como experto de la OEA supervisó programas de exploración y de producción de concentrados de uranio en diferentes países del mundo y, de regreso a la Argentina, en 1983 se reintegró a sus actividades en la CNEA hasta su jubilación.

El Dr. Stipanicic contribuyó de manera destacada al conocimiento de la estratigrafía del Triásico y Jurásico de las regiones de Cuyo y Patagonia y la evolución de las faunas marinas de invertebrados y las floras fósiles. Sus principales ideas sobre la geología y paleontología de los te-

rritorios que investigó las expresó en más de un centenar de obras, algunas de ellas clásicas, como el volumen del Mesozoico correspondiente a la Geografía de la República Argentina, editado por GAEA (1953), sus contribuciones al XX Congreso Geológico Internacional (México, 1957), al I Simposio Internacional de la Estratigrafía y Paleontología del Gondwana (Buenos Aires, 1967), organizado por UNESCO, al Simposio de Geología Regional Argentina organizado por la Academia Nacional de Ciencias (Córdoba, 1979), el volumen del Triásico correspondiente al Léxico Geológico Estratigráfico Argentino y la reedición del Atlas de Plantas Fósiles de Federico Kurtz.

También fue uno de los principales impulsores de la creación del Instituto de Geocronología Isotópica (INGEIS) y de la utilización de las dataciones radimétricas en la información bioestratigráfica, participó activamente en la redacción del Código de Nomenclatura Estratigráfica y en la realización del proyecto que culminó con la adquisición de la Casa del Geólogo.

En el ámbito internacional se desempeñó como Vicepresidente del II Coloquio Internacional del Jurásico (Luxemburgo, 1967) y Presidente del Comité del Jurásico para Sudamérica. En nuestro país fue Vicepresidente 2° del CONICET (1992-1995), Presidente del V Congreso Geológico Argentino (1972) y Presidente, durante varios períodos entre 1967-1973 de la Asociación Geológica Argentina y la Asociación Paleontológica Argentina.

Su trayectoria humana y sus relevantes méritos científicos y profesionales le valieron el reconocimiento unánime de discípulos, colaboradores y amigos, así como de instituciones nacionales e internacionales, las que le otorgaron importantes premios y distinciones. En 1962 fue designado Académico de la Academia Nacional de Ciencias (Córdoba), en 1974 Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires y en 2001 Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

Referencias

Comisión Nacional de Energía Atómica. 2008. El Adiós a una autoridad en geología. URL: http:// www.cnea.gov.ar/xxi/noticias/2008/DIC/ Stipanicic.asp (Fecha de visita: 26/01/09)

Camacho, H.H. 2003. Presentación del Dr. Pedro N. Stipanicic como Académico Titular. Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat. 55: 39-41.

\mathbf{II}

INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

PRESENTACIÓN DEL DR. CARLOS WASHINGTON RAPELA COMO ACADÉMICO TITULAR

Horacio H. Camacho

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

La recepción de un nuevo Académico Titular reviste para nuestra Academia una especial significación, por cuanto representa el reconocimiento a la labor realizada por un científico que, como el que nos motiva en esta ocasión, ha sobresalido por sus aportes a la Geología del territorio argentino.

Por lo tanto, con sumo placer me referiré a la obra llevada a cabo por el Doctor Carlos Washington Rapela si bien, dado el conocimiento que la comunidad geológica tiene de su extensa y prolífica actividad y de la trascendencia de sus contribuciones, concentraré mi exposición recalcando aquellos aspectos más relevantes de su personalidad científica.

El Dr. Rapela efectuó sus estudios universitarios en la Universidad Nacional de La Plata, en la que obtuvo los títulos de Licenciado en Geoquímica (1970) y Doctor en Ciencias Naturales, Orientación Geoquímica (1975). Su Tesis Doctoral sobre la "Petrología y Geoquímica de las Plutonitas y Metamorfitas de la región de Cafayate, Provincia de Salta", mereció las felicitaciones del Jurado.

Entre los años 1970-1972 fue becario del CONICET y durante el período 1977-1979 perfeccionó sus conocimientos en el Departamento de Geología de la McMaster University, de Canadá, desarrollando el tema "Estudios geoquímicos de rocas granitoides y metamórficas de las Sierras Pampeanas Septentrionales", bajo la Dirección del Dr. Denis M. Shaw.

Se inició en la docencia como Ayudante en las Cátedras de Petrología y de Geoquímica, culminando su carrera docente como Profesor Titular Ordinario en la Cátedra de Geoquímica Avanzada en la Licenciatura de Geoquímica, cargo éste que ejerce en la actualidad.

Presentación realizada el 28 de marzo de 2008.

Dictó cursos de posgrado en las Universidades Nacionales de Córdoba y del Sur (Argentina), Universidad Federal de Río Grande del Sur (Brasil) y Universidad de Salamanca (España) y desarrolló actividades docentes y de investigación en instituciones de Canadá, Estados Unidos de América, Méjico, Inglaterra, España y Australia.

Su producción científica comprende unos 128 trabajos originales publicados en revistas nacionales y extranjeras del máximo nivel académico, muchos de ellos en colaboración con especialistas extranjeros de reconocido prestigio internacional. Debemos agregar la publicación de numerosos trabajos breves presentados en simposios nacionales e internacionales y su participación como co-editor de cuatro libros que tratan temas de su especialidad.

A través de su obra se aprecia el interés del Dr. Rapela por los problemas relacionados con la evolución de la corteza continental, especialmente por la petrogénesis, geoquímica y geocronología de las grandes provincias petrológicas del continente sudamericano. Es así, como la temática abarcada por sus investigaciones comprenden la petrología, geoquímica, geocronología y tectónica de los basamentos de diversas regiones del país, entre ellas las Sierras de Tandil y Ventana, las Sierras Pampeanas Occidentales, la Sierra de Famatina, la Precordillera, la Patagonia y los Andes Patagónicos.

Los resultados de sus investigaciones también los expresó a través de numerosas conferencias y simposios en nuestro país, Brasil, Chile, Uruguay, Estados Unidos de América, Méjico, España, Inglaterra y Alemania entre otros, en los cuales desarrolló temas fundamentales para la génesis geológica de nuestro territorio, como son: el origen y la evolución de la Patagonia, la evolución del Supercontinente Gondwana, la edad y el origen de las Sierras

Pampeanas, tectónica y magmatismo andinos, etc. En muchas de estas reuniones participó en calidad de invitado para exponer sobre temas de su especialidad.

El Dr. Rapela se destacó igualmente en la formación y dirección de discípulos y jóvenes investigadores, y en la organización de eventos científicos de trascendencia internacional, como el Programa Internacional de Correlación Geológica desarrollado conjuntamente por UNESCO y la Unión Internacional de Ciencias Geológicas. En relación con estas actividades, el Dr. Rapela se desempeñó como Miembro del Comité Científico del Programa y dirigió uno de los proyectos. Igualmente se debe destacar su participación en la organización y conducción del Congreso realizado en Mendoza, en noviembre de 2005, sobre la trascendencia biológica y geológica del Gondwana. Durante el mismo tuvieron lugar 10 simposios con la intervención de 400 investigadores procedentes de 20 países, que presentaron 344 trabajos originales.

En nuestro país, el Dr. Rapela también ha tenido una relevante participación en la creación de unidades de investigación, como el Instituto de Mineralogía, Petrología, Sedimentología y Geoquímica y el Centro de Investigaciones Geológicas, ambos dependientes de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata, ejerciendo actualmente la Dirección del Centro mencionado. Sus actividades también comprendieron a organismos de planeamiento, promoción y ejecución científica y tecnológica, como el Consejo Nacional de Investigacio-

nes Científicas y Tecnológicas (CONICET), en el que revista en la categoría de Investigador Superior y ha sido miembro de Comisiones Asesoras, participó en la reforma de su Carta Orgánica y desde diciembre de 2003 es Miembro del Directorio por elección de sus pares en la Gran Área de Ciencias Exactas y Naturales.

En reconocimiento a su obra, el Dr. Rapela ha sido acreedor a premios y distinciones, como:

Premio Storni, 1976 (Asociación Geológica Argentina)

Premio Bernardo Houssay, 1987 (CONICET)

Premio Strobel, 2001 (Universidad de Buenos Aires)

Premio Konex, 2003 (Fundación Konex) Premio Houssay, 2004 (Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Nación)

Premio Asociación Geológica Argentina, 2007 (Asociación Geológica Argentina)

Miembro Correspondiente, 2001 (Academia Nacional de Ciencias, Córdoba)

Diploma al Mérito "Guillermo Bodenbender", 2002 (Consejo Profesional de Ingeniería y Arquitectura de La Rioja).

Por todo lo expresado es que deseo manifestar al Dr. Rapela la gran satisfacción que experimenta esta Academia por contar en su seno a una personalidad como la suya, de tanto prestigio personal e intelectual, no dudando que su accionar ayudará a incrementar y perfeccionar las actividades que estamos llevando a cabo en favor de la ciencia argentina.

Siendo así, bienvenido Dr. Rapela.

LA FORMACIÓN DEL CONTINENTE SUDAMERICANO

Carlos W. Rapela

Centro de Investigaciones Geológicas (CIG, CONICET/UNLP), Calle 1 N° 644, 1900-La Plata, Argentina (E-mail: crapela@way.com.ar)

Resumen

Se resumen en este trabajo conclusiones obtenidas en investigaciones geocronológicas recientes, focalizadas a determinar el origen y los procesos que condujeron a la conformación continental del sur de Sudamérica. Las dataciones de rocas graníticas antiguas por el método de microsonda iónica U-Pb SHRIMP, confirman la existencia y precisan la distribución geográfica de dos bloques independientes, con edades distintivas de 2000-2260 millones de años (Ma) y 1000-1270 Ma respectivamente. El núcleo más antiguo es el Cratón del Río de la Plata, que en Argentina aparece únicamente en las Sierras de Tandil y en la isla Martín García. Dataciones en perforaciones profundas de la llanura Chaco-Pampeana, indican, no obstante, que rocas de edades de 2088-2189 Ma, en el rango de las de Tandil, se extienden por el subsuelo hasta 500-600 km al oeste y noroeste de aquellas sierras. El bloque de 1000-1270 Ma colisionó en forma oblicua contra el borde occidental del Cratón del Río de la Plata, en un complejo proceso que se extendió entre los 530 Ma y 430 Ma, que representa el episodio final de la formación del supercontinente de Gondwana. Afloramientos dispersos del bloque de 1000-1270 Ma se encuentran en las Sierras Pampeanas de La Rioja y San Juan, el Macizo de San Rafael en Mendoza y en serranías bajas de la provincia de La Pampa. Estudios similares en rocas graníticas antiguas de Patagonia, sugieren que un bloque constituido por el sur de la Patagonia y la Península Antártica, se anexó al resto de Sudamérica en forma tardía, en una colisión continental ocurrida en el período Carbonífero, a los 335-314 Ma.

Después de la rotura y dispersión de Gondwana, con la formación de la placa Sudamericana a los 130 Ma, los remanentes de los dos núcleos antiguos amalgamados a los 530 Ma, forman la mayor parte de la corteza continental del sur del Brasil, Uruguay y centro y norte de Argentina y Chile.

Palabras clave: geocronología, Gondwana; cratón del Río de La Plata; placa Sudamericana

Abstract

The amalgamation of the South American continent. This work is a review of recent geochronological research aimed to unravel the origin and processes that leaded to the amalgamation of southern South America. Ages obtained in ancient granitic rocks using the U-Pb SHRIMP (Sensitive High Resolution Ion Microprobe) methodology, precise the age range and geographical distribution of two old continental blocks, of 2000-2260 Ma and 1000-1270 Ma respectively. The older block is the Río de la Plata Craton, which in Argentina only outcrop in the Sierras de Tandil and in Martín García Island. Dating of samples recovered from deep boreholes below the Chaco-Pampean plains indicate ages between 2088-2189 Ma, within the range of those in Tandil, indicating a W and NW sub-surface extension of 500-600 km of the Río de la Plata Craton. A complex oblique collision of the 1000-1270 Ma block against the western edge of the Río de la Plata Craton occurred at 530-430 Ma, heralded the final amalgamation of the Gondwana supercontinent. Widely apart outcrops of the 1000-1270 continental blocks occur in the Sierras Pampeanas of La Rioja and San Juan, the San Rafael Massif in Mendoza and low-altitude minor outcrops in the province of La Pampa. Similar studies carried out in old granitic rocks of Patagonia, suggest that a block composed of southern Patagonia and the Antarctic Peninsula joined later to Gondwana, during a 335-314 Ma Carboniferous continental collision.

The formation of the South American plate at 130 Ma, after the breakup and dispersal of Gondwana, included remnants of the two old blocks that collided at 530 Ma, which are the bulk of the continental crust of southern Brazil, Uruguay and the central and northern sectors of Argentina and Chile.

Key words: geochronology; Gondwana; Río de la Plata Craton; South American plate

1. La composición química de los continentes

Los estudios geofísicos han demostrado, hace muchos años, que la Tierra está formada por tres capas: un núcleo metálico de Fe y Ni, desde el centro del planeta hasta los 2900 km, un manto, compuesto de silicatos de Fe y Mg, y una delgada parte superior, la corteza terrestre en la que aumentan significativamente el silicio, el aluminio y los álcalis (Figura 1). Esta corteza terrestre se extiende 35 km hacia abajo en los continentes y tiene la composición química promedio de las rocas graníticas, pero es mucho más delgada en los océanos donde es de sólo 7 km, y su composición promedio es semejante a un basalto (Figura 1). Aunque la masa de la corteza terrestre relativa a la masa del planeta es de solo 0,5%, contiene hasta un 20-70% de la masa de elementos tales como K, Rb, Cs, Ba, La, U, Th y Ta. La extraordinaria concentración de estos elementos en la corteza continental es un rasgo distintivo de la Tierra, ya que las rocas graníticas son raras en el resto de los planetas del sistema solar. Durante la fusión parcial del manto superior, que se facilita por la presencia de

agua, estos elementos se concentran en la fase fundida (magma), debido a que, ya sea por su largo radio iónico, o su alto potencial iónico (relación carga/radio), son excluidos de las redes de los silicatos de Fe y Mg que dominan el manto terrestre. Esta es la razón por la cual en geoquímica se los denomina elementos incompatibles, que estrictamente son aquellos que tienen coeficientes de partición magma/sólido menores a 1 ($C^{s/l} = Cs/Cm < 1$; Cs = concentración en elsólido; Cm = concentración en el magma). La extraordinaria concentración de elementos incompatibles en las rocas graníticas que definen la corteza continental de la Tierra, es el resultado de un proceso cromatográfico de escala planetaria, que ha estado operando episódicamente desde la formación de la Tierra, hace 4600 Ma (millones de años). La presencia de agua es esencial en este proceso, disminuyendo el punto de fusión y dando lugar a la formación de minerales hidratados durante la formación de los continentes. Esta relación está sintetizada en la conocida afirmación de Campbell y Taylor [3]: "No water, no granites - no oceans, no continents".

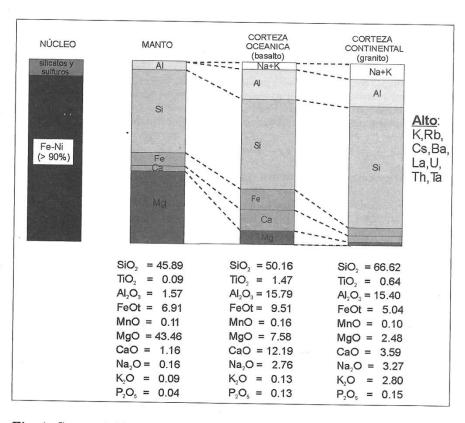


Fig. 1. Composición química aproximada de los distintos sectores de la Tierra [1 y referencias de ese trabajo].

2. La dinámica de la Tierra: formación, rompimiento y dispersión de supercontinentes

Remanentes de las rocas graníticas más antiguas de la Tierra indican que 4100-4200 Ma atrás, ya existía una corteza continental primitiva [4]. La fusión parcial del manto para formar corteza oceánica y refusiones de rocas previas para formar corteza continental, se produjo en forma episódica desde ese entonces, con eventos de gran intensidad e intervalos de menor crecimiento. Los fragmentos de rocas graníticas se aglutinan formando continentes que no permanecen fijos, sino que se mueven debido a la convección de rocas del manto terrestre en estado plástico, que forma células convectivas que alcanzan la discontinuidad manto/núcleo.

La comprobación de la deriva de los continentes y la apertura de los fondos oceánicos dieron lugar al nacimiento de la tectónica de placas en la década de 1960, una teoría paradig-mática de las ciencias geológicas [5]. Los fragmentos continentales formados hace 4200 Ma, se desplazaban, colisionaban entre sí formando bloques más grandes, que a su vez se desplazaban y colisionaban hasta formar masas mayores de corteza continental conocidos como supercontinentes. Pasado un intervalo temporal amplio, los supercontinentes se rompían y dispersaban debido a la inestabilidad térmica y formación de puntos calientes (hot spots) en el manto, iniciando un nuevo ciclo que culminaba con la formación de otro supercontinente, de forma y distribución muy

diferente al anterior. Se piensa que desde la formación de la Tierra, han ocurrido al menos cuatro a cinco ciclos mayores de formación y dispersión de supercontinentes. El mejor conocido es obviamente el último de todos, que condujo a la aglutinación de todas las masas continentales de la Tierra hace 260 Ma atrás, para formar el supercontinente conocido como Pangea (Figura 2a). El sector sur de ese supercontinente, que se aglutinó primero, a los 540-600 Ma, y estaba integrado por Sudamérica, África, Antártida, India. Australia y Nueva Zelanda, recibió el nombre de Gondwana (Figura 2b). Este nombre es original de formaciones geológicas de la India, que va geólogos de finales del siglo XIX consideraban que eran similares a otras en el sur de África. Gondwana comienza a desmembrarse a los 180 Ma, cuando el hot spot del Karoo, en el sur de África forma corteza oceánica, que divide el supercontinente en dos: Gondwana Occidental (África y Sudamérica) y Gondwana Oriental (India, Antártida y Australia) (Figura 2c). A los 130 Ma, un nuevo hot spot inicia la separación de África y Sudamérica, con él nacimiento del Océano Atlántico del Sur (Figura 2d). Además de formarse la corteza oceánica en el mar, gigantescas erupciones de basaltos se derramaron en los bordes de ambos continentes. Ese enorme apilamiento de basaltos producido en un lapso corto de 2-3 Ma, recibe el nombre de Basaltos de Paraná en Sudamérica y de Etendeka en África. Estos derrames de lavas de ~130 Ma se encuentran en el subsuelo de todas las provincias del

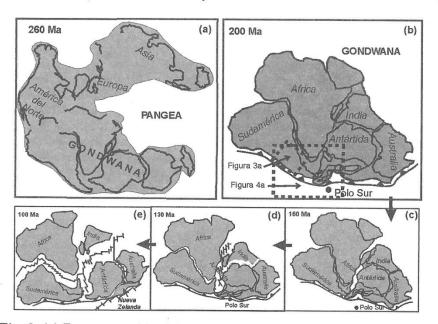


Fig. 2. (a) Reconstrucción del supercontinente de Pangea a los 260 Ma [5]. Recontrucciones del rompimiento del supercontinente de Gondwana a los 200 Ma (b), 160 Ma (c), 130 Ma (d) y 100 Ma (e) [2].

Litoral en Argentina, y en superficie afloran por ejemplo en las Cataratas del Iguazú. La dispersión de los continentes que integraban Gondwana continúa hasta el presente, aunque ya 100 Ma atrás, la geografía actual hubiera sido perfectamente reconocible (Figura 2e).

Además de constituir uno de los campos de estudios básicos más importantes de la geología, muchos aspectos de estas investigaciones están directamente relacionados con la explotación de recursos económicos de gran magnitud. Un buen ejemplo son los grandes yacimientos de petróleo que acaba de descubrir Brasil en su talud continental, que están en cuencas sedimentarias formadas después de los 130 Ma, cuando comienzan a separarse Sudamérica de África. Las cuencas petrolíferas situadas en la Patagonia extrandina, están igualmente asociadas al rompimiento del supercontinente.

3. La formación del suroeste de Gondwana

La reconstrucción en detalle del desmembramiento de Gondwana, está fuertemente facilitada por los estudios de anomalías magnéticas en los basaltos de los fondos oceánicos. La deriva de los continentes en la superficie de la Tierra, puede establecerse con gran precisión cuando se cuenta con estos datos. No obstante, no existen o son muy raros, los remanentes de corteza oceánica de más de 200 Ma, dado que la corteza oceánica que se crea en determinados sectores (dorsales oceánicas), se consume en otros por debajo de los continentes (zonas de subducción, los Andes, por ejemplo). Por esta razón, los estudios de reconstrucción de los supercontinentes que antecedieron a Pangea-Gondwana, son mucho más dificultosos, y existe por lo tanto un grado mayor de incertidumbre. Entre las principales metodologías que se utilizan para esos fines se encuentran: la geocronología, la geoquímica y el paleomagnetismo. Se describe más abajo, como una introducción y ejemplo de esta temática mayor, las conclusiones obtenidas en investigaciones geocronológicas que tuvieron como objetivo identificar los fragmentos continentales mayores del sur de Sudamérica, y la historia de su integración.

Para iniciar un trabajo científico de reconstrucción continental, un buen punto de partida pasa por determinar la edad, composición y distribución geográfica de los núcleos de rocas más antiguas que integran el continente en cuestión. Esos núcleos antiguos son los que, más tarde en la historia geológica, colisionan episódicamente entre sí para formar los gigantescos rompecabezas de piezas que forman los continentes y supercontinentes. En el mapa digital de la Fi-

gura 3a se muestran los afloramientos de las rocas más antiguas del sur de Sudamérica, que aparecen en serranías bajas de Argentina, Uruguay y sur de Brasil, no muy alejadas de la costa atlántica, y que se conocen colectivamente con el nombre de Cratón del Río de La Plata. Las edades dominantes en esta unidad varían entre 2000 y 2260 Ma, entre las que se han encontrado sectores muy restringidos con edades de hasta 3100-3400 Ma [6]. En la Argentina, rocas de 2070-2260 Ma se encuentran en las sierras de Tandil [7] y en la Isla Martín García (Figure 3a). Hacia el oeste, estos núcleos antiguos están cubiertos por una espesa capa de sedimentos más jóvenes, que en las provincias de Santa Fe y Córdoba varía entre los 1000 y 4000 metros, lo cual impide los trabajos directos de geocronología directa. Y si se desconoce la edad del basamento continental al oeste de las Sierras de Tandil, aumenta considerablemente la incertidumbre de cualquier modelo de reconstrucción continental del sur de Sudamérica.

Las única evidencia disponible de las rocas del basamento debajo de la llanura Chaco-Pampeana, proviene de muestras extraídas en 4 pozos profundos para exploración petrolífera realizados por YPF en la provincia de Córdoba (Figura 3a). Tratándose de rocas antiguas afectadas por procesos posteriores, los métodos tradicionales de la geocronología como el K-Ar, no permiten el cálculo confiable de edad. Recientemente, separando el mineral circón en rocas de tres de estos pozos, que tienen profundidades de entre 2200 m y 3340 m, se pudo calcular la edad del basamento, obteniéndose edades de 2189 ± 14 Ma, 2162 ± 6 Ma y 2088 ± 6 Ma [8]. Estas edades se encuentran dentro del rango de las obtenidas en las Sierras de Tandil, e indican que el Cratón de Río de la Plata, con sus típicas secuencias de 2000-2200 Ma, se extiende 500-600 km al oeste y noroeste de sus afloramientos típicos, cercanos a la costa atlántica. Se pudo delimitar así, los límites geográficos del Cratón, y a partir de ahí, precisar las teorías sobre el crecimiento hacia el oeste del sur de Sudamérica.

La datación de estas muestras se realizó con una microsonda iónica de alta resolución, conocida por su sigla en inglés, SHRIMP (Sensitive, High Resolution Ion Microprobe), desarrollada en la Universidad Nacional de Australia [9]. Esta metodología permite datar muestras muy pequeñas, por el método U-Pb, bombardeando con un haz de iones oxígeno secciones pulidas de minerales que contienen U, Th y Pb, como el circón (SiO₄Zr), lo que produce un haz secundario de iones de Pb, que es analizado por un espectrómetro doble, magnético y electrostático. La pre-

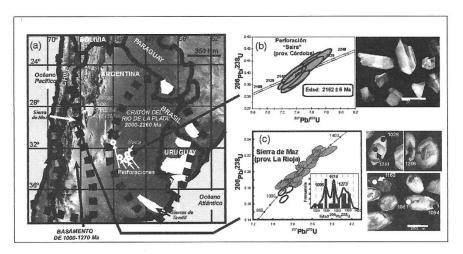


Fig. 3. (a) Bloques continentales antiguos que forman el sur de Sudamérica: el Cratón del Río de la Plata de 2000-2260 Ma (sectores a rayas muestran las exposiciones en superficie) [8], y un basamento de 1000-1270 Ma [10]. Estos bloques comenzaron a colisionar entre sí en la orogenia Pampeana, a los 530 Ma [11]. (b) Edad U-Pb SHRIMP de 2162 Ma de la roca granítica de la perforación Saira (2608 m de profundidad), e imagen de catodoluminiscencia de sus cristales de circón. Estas edades demuestran que el Cratón del Río de la Plata se extiende hasta el límite con las Sierras de Córdoba [8]. (c) Edades U-Pb obtenidas en circones complejos de una roca granítica de la Sierra de Maz (La Rioja), que muestran una poliepisódica historia geológica entre los 1273 Ma y 1095 Ma [10].

cisión de la datación se aumenta dada la posibilidad de analizar un alto número de *spots*, de sólo 25 micrones de diámetro. En la Figura 3b se muestra una imagen de catodoluminiscencia de los cristales de circón de la perforación Saira, en el Cratón del Río de la Plata, y el cálculo de edad que se obtiene midiendo las relaciones de isótopos ²⁰⁶Pb/²³⁸U y ²⁰⁷Pb/²³⁵U.

El otro bloque de corteza continental antigua en el sur de Sudamérica, se encuentra situado en las Sierras Pampeanas de La Rioja y San Juan, el Macizo de San Rafael en Mendoza y en serranías bajas de la provincia de La Pampa (Figura 3a). Aquí también los estudios geocronológicos con la metodología SHRIMP, permitieron precisar una historia geológica compleja que ocurrió entre los 1000 y los 1270 Ma [10]. El uso del SHRIMP en circones complejos, que tienen un núcleo sobre el cual cristalizan sobrecrecimientos de circón formados en un episodio más joven, permite la datación de ambos eventos, en un grano individual de mineral. La potencialidad de esta metodología para resolver problemas geológicos que incluyen múltiples episodios, es obvia. La fotografía con catodoluminiscencia revela la estructura compleja de un circón, y el análisis SHRIMP permite luego la determinación independiente del núcleo y la del sobrecrecimiento. En la Figura 3c se muestra la imagen de catodolumiscencia de los circones de una roca granítica de la Sierra de Maz, en La Rioja, que muestran claramente núcleos y sobrecrecimientos. Los núcleos definen una edad de aproximadamente 1270 Ma, que es la edad primitiva de la roca granítica original. Los sobrecrecimientos dan dos picos de edades, a 1174 Ma y a 1095 Ma, que identifican episodios térmicos de crecimiento de circón (Figura 3c), y en consecuencia, episodios geológicos mayores que sufrió la roca granítica original.

El Cratón del Río de la Plata de 2000-2260 Ma, y el bloque de 1000-1270 Ma constituyen los dos bloques más antiguos del suroeste del supercontinente de Gondwana. Eran dos bloques continentales de distinta edad, que derivaban en forma independiente, hasta que colisionaron y se amalgamaron para formar una parte de Gondwana. La colisión se inició muy probablemente a los 530 Ma, que es la edad de las rocas colisionales que forman las Sierras de Córdoba [11], que aparecen entre los dos bloques antiguos (Figura 3a). La colisión del bloque que incluye rocas de 1000-1270 Ma fue un episodio complejo, que ocurrió durante un prolongado período de tiempo, hasta los 460-430 Ma, con la acreción de bloques como la Precordillera de San Juan y Mendoza [12]. Estos episodios culminan la formación de Gondwana.

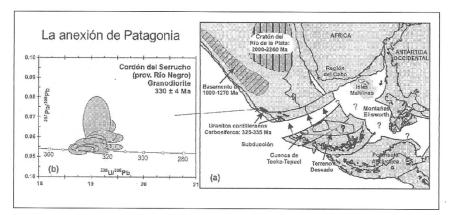


Fig. 4. (a) Reconstrucción del suroeste del supercontinente de Gondwana a los 330 Ma, al tiempo de la acreción de la Patagonia. Se muestra la colisión de un bloque integrado por el sur de la Patagonia y la Península Antártica, contra el suroeste de Gondwana, consolidado previamente [15]. (b) Edad U-Pb de los granitos formados en el borde de Gondwana, previos a la colisión continental [15].

4. La acreción de la Patagonia

La singularidad de su agreste geografía y riguroso clima, unidas a las particularidades de su fauna y flora han atraído la curiosidad de los científicos naturalistas, desde los tiempos de las visitas de Charles Darwin. Desde el punto de vista de la geología, la mayoría de las rocas que aparecen actualmente en superficie se formaron después del rompimiento de Gondwana. Apenas iniciada la ruptura del supercontinente, entre 185 y 155 Ma, en el período Jurásico (Figura 2c), el calentamiento asociado a la ruptura produjo un extensísimo vulcanismo, con alto contenido de sílice (SiO₂ > 68%), que la cubrió en su totalidad, incluyendo la Península Antártica [13]. En este tipo de alta sílice, es la provincia volcánica más extensa de la Tierra. El rompimiento del supercontinente trae consigo una tectónica de extensión, y bajo este régimen se formaron potentes cuencas sedimentarias, las que, a partir de la apertura del océano Atlántico del Sur a los 130 Ma (período Cretácico), dominan gran parte de lo que es ahora el litoral y la Patagonia extrandina, como la cuenca Neuquina, la cuenca del Golfo de San Jorge y la cuenca de Magallanes. Finalmente, desde los 70 Ma hasta casi el Presente, potentes erupciones de basaltos dieron forma a extensas mesetas, que son características del paisaje patagónico. Estas tres secuencias de rocas cubren gran parte de la Patagonia, por lo cual las evidencias de su origen como bloque continental dentro de Gondwana, deben buscarse en afloramientos de rocas remanentes mucho más restringidos, situado principalmente en la zona precordillerana de Río Negro y Chubut, el valle del río Chubut y sierras bajas cercanas a la actual costa atlántica.

Diversos argumentos geológicos han llevado a elaborar hipótesis de que la Patagonia, como bloque continental, se acrecionó tardíamente por colisión, al supercontinente de Gondwana [14], durante la conformación de Pangea (Figura 1a). Numerosas dataciones U-Pb SHRIMP de rocas graníticas, remanentes del basamento de Patagonia, sugieren que esta acreción pudo haber tenido lugar en el período Carbonífero, cuando un bloque constituido por el sur de Patagonia y la Península Antártica colisionó con el borde suroeste de Gondwana descripto en la sección anterior [14] (Figura 4a). El rango de edad de 325-335 Ma encontrado en granitos asociados a convergencia de placas en la zona precordillerana de Río Negro y Chubut (Figura 4a,b), y granitos de colisión de 314-318 Ma en el área del río Chubut medio, sustentan con evidencias geocronológicas, esta hipótesis [15].

5. Conclusiones

Los cinco continentes reconocidos en la Tierra, se encuentran en una avanzada etapa de dispersión, que comenzó con la ruptura del supercontinente de Pangea, cuando todos estaban amalgamados (Figura 1a). Al estadío actual sucederá, inevitablemente, una etapa de colisiones, que culminará con la formación de supercontinentes, repitiendo el ciclo. Esta etapa de colisiones ya ha comenzado, y el norte de África, por ejemplo, colisiona actualmente con el sur de Europa, proceso en el cual el Mediterráneo es un mar en extinción.

Los continentes conservan improntas de los ciclos de supercontinentes de los que fueron parte. Esta impronta son los núcleos de rocas graníticas antiguas de los continentes, que constituyen piezas fundamentales para armar los distintos rompecabezas que se sucedieron desde la formación de la Tierra hace 4600 Ma. En el sur de Sudamérica, se reconocen dos núcleos antiguos, uno de 2000-2260 Ma, el Cratón del Río de la Plata y otro de 1000-1270 Ma, que colisionaron episódicamente entre los 530 y 430 Ma atrás, formando lo que es actualmente gran parte del sur de Brasil, Uruguay y centro y norte de Argentina y Chile. El sur de la Patagonia y la Península Antártica se anexaron al resto de Sudamérica en forma tardía, en una colisión continental ocurrida a los 335-314 Ma, en el período Carbonífero.

Referencias

- [1] R.L. Rudnick. & S. Gao, Composition of the continental crust. En: Treatise on Geochemistry, vol. 3, pp.1-64 H.D. Holland & K.K. Turekian (Editores), Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [2] B.C. Storey, Nature 377, 301 (1995).
- [3] I.H. Campbell & S.R. Taylor, Geoph. Res. Lett. 10, 1061 (1983).
- [4] D.O. Froude, T.R. Ireland, P.D. Kinni, I.S. Williams, & W. Compston, *Nature* 304, 616 (1983).
- [5] P. Kearey & F.J. Vine, Global Tectonics. Blackwell, London, 1990.
- [6] L.A. Hartmann, N. Campal, J.O.S. Santos, N.J. McNaughton, J. Bossi, A. Schipilov, & J. Lafon, J. South Amer. Earth Sci. 14, 557 (2001).

- [7] L.A. Hartmann, J.O.S. Santos, C.A. Cingolani & N.J. McNaughton, *Internat. Geol. Rev.* 44, 528 (2002).
- [8] C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Casquet, C.M. Fanning, E.G. Baldo, J.M. González-Casado, C. Galindo & J.A. Dahlquist, Earth Sci. Rev. 8, 49 (2007).
- [9] I.S. Williams, Rev. Econom. Geol. 7, 1 (1998).
- [10] C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Casquet, E. Baldo, C. Galindo, C.M. Fanning, & J.A. Dahlquist, J. South Amer. Earth Sci., enviado.
- [11] C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Casquet, E. Baldo, J. Saavedra, C. Galindo & C.M. Fanning, The Pampean Orogeny of the southern proto-Andes: evidence for Cambrian continental collision in the Sierras de Córdoba. En: The Proto-Andean Margin of Gondwana. R.J. Pankhurst & C.W. Rapella (Editores). Special Publication N° 142, Geological Society of London, pp. 181-217, 1998.
- [12] W.A. Thomas & R.A. Astini, Science 273 (5276), 752 (1996).
- [13] R.J. Pankhurst & C.W. Rapela, Earth Planet. Sci. Lett. 134, 23 (1995).
- [14] V.A. Ramos, IX Congreso Geológico Argentino, San Carlos de Bariloche, Actas 2, pp. 311-325 (1984).
- [15] R.J. Pankhurst, C.W. Rapela, C.M Fanning & M. Márquez, Earth Sci. Rev. 76, 235 (2006).

Trabajo recibido el 27 de marzo de 2009. Aceptado el 30 de abril de 2009.

PRESENTACIÓN DEL DR. RICARDO DURÁN COMO ACADÉMICO TITULAR

Jorge E. Solomín

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

Es un gran honor, y un gran gusto, para mí trazar una breve semblanza del Dr. Ricardo Durán, de quien soy amigo desde hace ya muchos años.

Ricardo es Licenciado y Doctor en Ciencias Matemáticas por la UBA. Su director de tesis fue Carlos Segovia, académico fallecido a comienzos de 2007. Esta se encuadró en el análisis real y versó sobre propiedades de la función maximal.

A poco de obtener su doctorado, y sin abandonar el análisis real, se volcó al análisis aplicado, especialmente al estudio del método de elemento finito. Sus primeros artículos en este tema son previos a su estadía posdoctoral en la Universidad de Chicago, donde continuó trabajando en esa área bajo la dirección del profesor Jim Douglas.

En la actualidad, Ricardo es Profesor de la UBA, investigador del CONICET y científico de altísimo prestigio.

Los reconocimientos, a nivel nacional e internacional, que ha merecido su trayectoria científica, son numerosos. Entre ellos, podemos señalar que recibió el premio Luis Santaló de esta Academia en 2002, que es editor de *Mathematics of Computation*, la revista de análisis numérico de la American Mathematical Society, que ha sido

Presentación realizada el 30 de mayo de 2008.

profesor e investigador visitante en varios de los centros matemáticos más importantes del mundo, y que es el único residente en nuestro país que dictó, por invitación, una conferencia en un congreso de la International Mathematical Union.

Entre los resultados que le valieron tal reconocimiento, se cuentan sus contribuciones fundamentales al estudio de las estructuras elásticas delgadas (que incluyen resultados sobre los "elementos de Bathe-Dvorkin"), al problema de Stokes, a las estimaciones a priori y a posteriori de diversos métodos de elemento finito, y a un largo etc.

Otra faceta destacada de Ricardo es su condición de Maestro: es el creador, en Argentina, de una escuela de excelencia de análisis numérico. Sus numerosos tesistas y sus coautores podemos dar fe de la claridad con que expresa sus ideas, de su generosidad con ellas y de su humildad.

Si tuviéramos que enumerar sus cualidades más descollantes como matemático, podríamos mencionar su creatividad, su profundidad, su claridad, su generosidad, o cualquier permutación de estas cuatro.

Para finalizar, creo que sería injusto omitir que es un excelente padre de dos hijas, Paula y Karina, además de ser un gran guitarrista y cantor.

Le dejo a la Dra. Wolanski, aquí presente, la tarea de evaluarlo como esposo.

PRESENTACIÓN DEL DR. HÉCTOR VUCETICH COMO ACADÉMICO TITULAR

Huner Fanchiotti

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

Constituye para mí un gran placer y una enorme distinción presentar al Dr. Héctor Vucetich en su incorporación a la Academia como miembro Titular. Me une a Héctor una vieja amistad desde la época en que ambos éramos estudiantes en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata y siempre lo he considerado una de las personas más talentosa en esa Institución.

Héctor nació en la ciudad de La Plata, se educó en el viejo y prestigioso Colegio Nacional y realizo su formación universitaria en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de la Plata donde alcazó su titulo de Doctor con la aprobación de su tesis doctoral sobre "Problemas de Propagación en Guías de Ondas" bajo la dirección del Dr. Jorge Staricco. En este trabajo Héctor abordó, desde un punto de vista teórico-experimental, el entendimiento de los conceptos y la precisión de las definiciones sobre las distintas velocidades con que una señal electromagnética puede propagarse en medios dispersivos. Es importante decir, Héctor bien lo recordará, que en este período el Departamento de Física de La Plata era un Institución donde la investigación científica se encontraba en un estado incipiente y venía de una época donde casi nada se hacía.

Entre 1965 y 1967 obtuvo una beca de CONICET para trabajar en la Universidad de Paris - Institut de Radium (Francia), investigando en el área de la física nuclear teórica bajo la dirección del Profesor Maurice Jean. A su regreso a la Argentina se incorporó al Departamento de Física de La Universidad de La Plata con un cargo de profesor adjunto y en poco tiempo accedió a un cargo de profesor titular. En este perio-

do, que fue muy productivo, realizo investigaciones teóricas muy diversas que abarcan la física clásica, la física nuclear, la física de la teoría cuántica de campos y la física de partículas mostrando su gran capacidad de trabajo y su notable creatividad.

Es importante recordar que en estos años el Departamento tuvo el privilegio de contar como profesores a Carlos Bollini y Juan José Giambiagi, quienes debido a la intolerancia ideológica de la época tuvieron que renunciar a sus cargos en la Universidad de Buenos Aires. Con ellos se generó un ambiente espectacular para el desarrollo científico que dio lugar a importantes colaboraciones. Durante este tiempo tuve el inmenso placer de haber concretado investigaciones con Héctor.

En 1996 fue profesor invitado al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México y entre 2001 y el 2003 fue Investigador Titular de la Universidad Nacional Autónoma de México. Esto le dio una presencia importante en la ciencia mexicana, con colaboraciones que aún mantiene y que han tenido un gran impacto internacional. Allí nació su hija Melibea, seguramente uno de los acontecimientos más importante de su vida.

En 1993 es designado Profesor Titular en la Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata y en el año 2005 la Universidad Nacional de La Plata lo designa Profesor Emérito.

La actividad de investigación y académica de Héctor en estos últimos años se concentra en la Astrofísica, la Gravitación y la Cosmología convirtiéndose en uno de los referentes más importante de estas áreas en el país.

El Dr. Vucetich es autor de más de 120 trabajos científicos, publicados en las revistas más reconocidas de su especialidad. Ha dictado nume-

Presentación realizada el 27 de junio de 2008.

PRESENTACIÓN DEL DR. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN MADRID

Enrique J. Baran

Secretario General de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El 25 de agosto de 2006 el plenario académico votó y aprobó la incorporación del Dr. Miguel Angel Alario y Franco como Académico Correspondiente en Madrid. El 14 de julio de este año de 2008, con motivo de una breve estadía en España, se presentó la oportunidad de llevar y hacerle entrega del diploma que lo acredita como miembro de nuestra Academia. A esos efectos, se organizó un pequeño pero muy emotivo acto académico en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid, que tuve el honor de presidir, junto al Sr. Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de esa Universidad, Dr. R. Jiménez Aparicio, y del que participó un importante número de colegas, amigos y familiares del recipiendario.

Parece pues oportuno presentar una breve semblanza de nuestro nuevo Académico Correspondiente, ahora ya definitivamente incorporado a las actividades de la institución.

Miguel Ángel Alario y Franco nació en Madrid el 15 de enero de 1942 y obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Realizó estudios de formación posdoctoral en Gales, Inglaterra e Italia, dedicándose fundamentalmente a la Química Inorgánica y en especial a la Química del Estado Sólido.

Registra una larga y continuada trayectoria docente en la Universidad Complutense de Madrid, la que culminó con su designación de Catedrático de Química Inorgánica en 1976. Asimismo, y entre 1986 y 1994, ocupó el cargo de Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de esa

Universidad y desde 1974 se desempeña como Director de Grupo de Investigación en Química del Estado Sólido de la misma Facultad. También ha sido Profesor Visitante en Cambridge, Grenoble, Berkeley y San Diego.

En otro orden de cosas, fue fundador y primer Presidente del Grupo de Química del Estado Sólido (GEQUES) de la Real Sociedad Española de Química y Coordinador de Ciencias de los Cursos de Verano de la Universidad Complutense de Madrid, que se desarrollaron en El Escorial, en los años 1992 a 1995, habiendo sido posteriormente Director de esos Cursos (1996-98). En 1987 fue co-fundador del Centro de Microscopía Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense, el más importante de su tipo en España y uno de los más destacados de Europa.

En 1996 fundó, y es desde ese momento Director del Laboratorio Complutense de Altas Presiones que es, por su actividad y prestaciones, un instituto único en su género en España.

Ha recibido una importante serie de premios y distinciones entre las que se destacan: Premio de la Real Sociedad Española de Física y Química (1973); Premio de la Real Academia de Ciencias (1984); Premio de la Academia de Ciencias de Granada (1990); Premio Rey Jaime I en Ciencia de Materiales (1991); Cátedra América del Instituto de España –desarrollada en México–UNAM (1996); Medalla de Honor de la Real Sociedad Española de Química (1996); y Épsilon de Oro de Electrocerámica de la Sociedad Española de Cerámica (2003).

Desde 1991, es Académico de número de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España y también es miembro de la Real Sociedad Española de Química, de la Real Sociedad Española de Física, de la American Chemical Society (USA), de la Materials Research Society (USA), de la Royal Society of Chemistry

Recibido y aceptado el 24 de julio de 2008.

(UK), de la Sociedad Española de Materiales, y de la American Association for the Advancement of Science (USA).

También fue Presidente del International Symposium "On the Reactivity of Solids» Madrid, en 1992, Co-Chairman del "Solid State Chemistry Symposium» de la Materials Research Society of USA, Boston (Masachussets) en 2002, Chair de la "Gordon Research Conference" en Química del Estado Sólido (Oxford, Reino Unido), en 2003.

Su valiosa e importante producción científica queda reflejada en más de doscientas publicaciones originales y en una importante cantidad de comunicaciones a Congresos, presentaciones, conferencias invitadas y seminarios, tanto en España como en otros países de Europa, Asia y las Américas (Francia, Inglaterra, Bélgica, Italia, Alemania, India, China, Japón, Méjico, EEUU y Argentina). Ha sido también Editor de varios libros y, conjuntamente con el Dr. J.L. Vicent es autor del texto "Superconductividad", único libro de texto en lengua española sobre este tema. Es también Editor Asociado de las revistas "Microscopy", "Microstructure and Analysis", "Bulletin of Materials Science" y "Materials Research Bulletin" y miembro del Comité Editorial de las publicaciones "Journal of Solid State Chemistry", "Journal of Materials Chemistry", "European

Journal of Inorganic Chemistry" y "Solid State Sciences".

Ha tenido también una intensa y continuada actividad en la formación de recursos humanos, habiendo dirigido hasta el presente más de 20 trabajos de Tesis Doctoral y muchos de sus discípulos ocupan actualmente cargos de relevancia en la actividad académica y científica. Asimismo, ha integrado innumerables tribunales de Tesis y ha sido jurado de importantes Premios nacionales.

Sus trabajos e intereses actuales se centran en las siguientes temáticas y líneas de trabajo: a) Preparación de nuevos materiales a altas presiones y temperaturas; b) Estudios sobre la influencia de la estructura, microestructura, composición y defectos en las propiedades de diferente tipo de materiales; c) Superconductores, conductores iónicos y electrónicos; d) Materiales magnéticos; e) Materiales para baterías y pilas de combustible.

Por todo lo expuesto, y teniendo en cuenta la trascendencia y el valor de su actividad académica y de su obra científica, así como el impacto de su labor creadora, nuestra Academia se siente muy orgullosa y extremadamente feliz de tenerlo entre sus miembros, esperando asimismo que su participación en nuestras actividades permita afianzar y estrechar los vínculos personales y colectivos con la Ciencia y la Cultura de España.

PRESENTACIÓN DE LA DRA. MARTA ROSEN COMO ACADÉMICA TITULAR

Raúl A. Lopardo

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

Se me ha concedido el honor de participar de modo activo en este acto de gran relevancia para la Academia, como es la presentación de uno de sus nuevos Académicos Titulares. Ese honor es aún mayor si, como en el caso presente se trata de una personalidad de tan bien ganado prestigio en nuestro medio como la Dra. Marta Rosen, de la que en el ámbito científico que frecuento, he tenido la oportunidad de oír los más altos elogios. Debo destacar que se trata de la cuarta vez, en más de ciento veinte años, que se incorpora una Académica a esta Institución.

La Doctora Marta Rosen obtuvo su diploma de Licenciada en Ciencias Físicas en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires y alcanzó el grado de Doctora en Física en la Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Francia, con una tesis sobre la movilidad en las aleaciones líquidas estaño-indio.

Es actualmente Profesora Emérita de la Universidad de Buenos Aires desde el año 2005, Secretaria de Investigación y Doctorado en la Facultad de Ingeniería de esa Universidad, donde además es Directora del Grupo de Medios Porosos. A su vez es Miembro del Consejo Directivo de la Facultad de Ingeniería por el Claustro de Profesores desde el año 2002. Es docente categorizada con Nivel I por el Ministerio de Educación de la Nación y ha dictado veinticuatro cursos de postgrado en diversos puntos del país y en el exterior sobre temas de su especialidad.

La Doctora Marta Rosen es Miembro de la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET, revistando como Investigador Principal. Participó como evaluadora de proyec-

Presentación realizada el 25 de julio de 2008.

tos de investigación o de incentivos en la Universidad Nacional San Juan Bosco, para el Ministerio de Educación, en la Universidad Nacional del Litoral, para el CONICET, para la Universidad de Buenos Aires, para la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, para el FONCYT, para CONEAU, para FONDECYT (perteneciente al CONICYT chileno) y para la Universidad Nacional de San Luis. Actuó como Coordinadora Adjunta de la Comisión Ad Hoc de Física del CONICET y como Coordinadora por Argentina de la Red de Mecánica de Fluidos, MERCOSUR-Francia (CNRS).

Ha tenido gran actividad como miembro de comités organizadores o científicos de eventos, tales como la Reunión Internacional «Física de Fluidos' 93 y 95" en Argentina, el Taller Internacional de Ciencia de Materiales en la UBA, el Tercer Workshop Latinoamericano sobre "Aplicaciones de la Ciencia en la Ingeniería del Petróleo", el Workshop "Science on Sparcely Connected Systems" en Bariloche, el Séptimo International Seminar on Recent Advances in Fluid Mechanics, Physics of Fluids and Associated Complex Systems, en Buenos Aires, las reuniones Fluidos 2003 y Fluidos 2005, en Tandil y el Congreso y Escuela sobre Medios Porosos y Fracturados: "Development, protection, management and sequestration of subsurface fluids" en Cargèse, Francia, en el año 2005.

Ha actuado como Jurado de concurso de profesores en seis universidades argentinas y una chilena, ha actuado como Jurado en una decena de tesis de doctorado en el país, una en Colombia y una en Francia y como árbitro en las revistas "Transport in Porous Media", ASME Journal of Fluids Engineering, Revista de Información Tecnológica (Chile), Latin American Applied Research (Argentina). Physica A, Internacional Journal of Heat and Technology (Italia) y Anales de la Asociación Física Argentina.

Ha sido responsable o co-responsable de ocho proyectos de investigación en el país y en el exterior. Con Boykens y Temprano es poseedora de derechos de autor de "Marcación de scleroglucano con un trazador emisor gamma", tramitada en 1998. Ha desarrollado numerosos e importantes trabajos de transferencia tecnológica.

Una rápida lectura del listado de publicaciones en revistas con arbitraje, en general de alto impacto, permite apreciar que desde la primera, en colaboración con el Dr, Cernuschi en Revista de Matemáticas y Física Teórica de la Universidad Nacional de Tucumán, en 1967 hasta la nonagésima sexta (última que aparece en la página personal de Internet) del año 2007 sobre ondas secundarias en inestabilidad de nervaduras, cubren un campo de la física de los fluidos que incluye, entre otros aspectos, los medios porosos, las aleaciones, los espectros fractales y multifractales, los polímeros y los fluidos no newtonianos.

Deben sumarse a ellas noventa y tres publicaciones presentadas a congresos y simposios nacionales sobre temas técnico científicos y ciento diez en eventos del mismo tipo internacionales. En esos congresos, ha efectuado la presentación de veintidós exposiciones. Es también autora de dos publicaciones relacionadas con la gestión de la educación en ciencia y tecnología.

En cuanto a la formación de recursos humanos, la Dra. Marta Rosen ha tenido una muy destacada labor. Ha dirigido tres becarios de CONICET y tres becarios de universidad además de una larga lista de estudiantes de Laboratorio II, de Grado de la Licenciatura en Física y de Grado en Ingeniería Electrónica en la Universidad de Buenos Aires. Sus dirigidos realizan actualmente importantes trabajos de investigación y desarrollo en el país y en el exterior.

Se ha dedicado al estudio y comprensión del comportamiento de diferentes condiciones experimentales de fluidos con respuesta no lineal y esta actividad ha generado la fundación del primer laboratorio en el país para el estudio experimental de escurrimientos e interacciones fluido-superficie. Sus investigadores desarrollaron técnicas originales y diseñaron nuevas experiencias con elevada precisión, alcanzando distinciones nacionales e internacionales. Ha desarrollado destacados estudios sobre el movimiento de fluidos miscibles o no miscibles en medios porosos o

en celdas de Hele Shaw. En el caso de fluidos complejos se abrió una importante línea de investigación para el análisis de fenómenos no lineales como inestabilidades hidrodinámicas y la influencia de la reología sobre esos fenómenos. Con respecto a inestabilidades hidrodinámicas, también se han estudiado escurrimientos de Taylor-Couette, digitaciones viscosas e inestabilidad de intercaras para procesos de impresión. Se han utilizado técnicas que van desde la adquisición y análisis de imágenes a la implementación de reacciones químicas introduciendo trazadores radioactivos en moléculas de polímeros. Además, se han aplicado modelos matemáticos a nuevos campos tales como difusión anómala y modelos estadísticos, aplicación de árboles de tipo Farey a experimentos de video, espectros fractales y multifractales y diversas aplicaciones a soluciones de polímeros.

Entre sus distinciones, debe destacarse que fue Jurado del Concurso Internacional Women in Physics, organizado por UNESCO y financiado por L'Oréal en el año 2003, ha sido acreedora al premio Laboratorio de Excelencia para el Programa de Formación de Recursos Tecnológicos otorgado por la Fundación Rocca, Techint, en 2001, ha obtenido en 1994 el premio Stichting Fundation otorgado por la Empresa Schlumberger, en Ridgfield, Estados Unidos por su trabajo en física de recuperación de petróleo. Ha sido nominada en 1997 al premio "International Woman of the year" por el International Biographical Centre de Inglaterra; también en ese año fue preseleccionada por UNESCO para el premio de la Fundación Helena Rubinstein. Finalmente, fue premiada por cinco años consecutivos, desde 1992 a 1996, por su producción científica y tecnológica por la Universidad de Buenos Aires.

En breve síntesis, la Doctora Marta Rosen es una destacada investigadora en ciencias básicas de la ingeniería, una prestigiosa docente, con notable carrera en el ámbito universitario, una dedicada y exitosa formadora de recursos humanos y una académica que desde el presente sin dudas dará brillo y calidez a nuestra institución. No me cabe ninguna duda que para la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales resulta una incorporación relevante, que me produce profunda satisfacción personal y que reconoce muy merecidamente a una excelente investigadora de nuestro ámbito universitario.

PRESENTACIÓN DEL DR. MIGUEL A. VIRASORO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN ROMA

Alberto Pignotti

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

La Argentina es un país que no deja de depararnos sorpresas a nosotros mismos, los argentinos. Y una de esas características sorprendentes de la Argentina es la sostenida aparición de talentos. Talentos que muchas veces nuestra sociedad se encarga de expulsar, como si fueran demasiados, como si hubiera que echarlos para dar lugar a los nuevos que constantemente aparecen. Básteme citar como ejemplos de estas expulsiones los casos de César Milstein en el área biomédica, y en las ciencias físicas a Juan José Giambiagi y a Miguel Ángel Virasoro. A nuestra Academia le cabe entonces el honor de acogerlos como Académicos Correspondientes, en reconocimiento a sus excepcionales méritos científicos que se iniciaron en nuestro suelo.

Virasoro se formó en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, y completó su doctorado en 1967 bajo la dirección de Carlos Bollini. Las circunstancias que se vivían en la Facultad después del golpe militar de 1966 y la consiguiente "Noche de los Bastones Largos" lo impulsaron a emigrar, como a tantos otros físicos argentinos, y fue investigador postdoctoral en el Weizmann Institute de Israel y en las universidades de Wisconsin en Madison y de California en Berkeley. Vuelto a la Argentina al ser nombrado por concurso Profesor Asociado con Dedicación Exclusiva en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, nuevamente tuvo que irse del país, esta vez por el quiebre que se produjo en 1974. Su vida profesional se desarrolló entonces en Princeton, en la Ecole Normale de París, en Torino, en el CERN, en Trieste y, ac-

Presentación realizada el 28 de noviembre de 2008.

tualmente en Roma, donde es profesor titular de la Universidad de Roma "La Sapienza".

Dicho esto en cuanto a la ubicación geográfica en que se desarrollaron sus investigaciones, voy a saltear la larga enumeración de premios y distinciones recibidas, de la dirección de tesis doctorales y trabajos posdoctorales, de las conferencias pronunciadas en todo el mundo, incluyendo en la Pontificia Academia de Ciencias en el Vaticano, para tratar de describir las áreas científicas en las que aportó su inteligencia, ingenio y creatividad.

Virasoro se inició en su carrera profesional en la segunda mitad de la década del 60, ocupándose de temas de física teórica en el área que aún hoy se denomina de partículas elementales, aunque la idea de qué es elemental y qué no lo es ha ido evolucionando en el tiempo. Es una de las fronteras más apasionantes de la Ciencia, que hurga todo lo que el intelecto puede penetrar en la intimidad de la materia, guiándose por los resultados de experimentos realizados en gigantescos aceleradores.

En el fondo, decir que una partícula es elemental es una manifestación de ignorancia, es reconocer que uno llegó hasta allí en la práctica de deshojar la cebolla, y no sabe qué hay en el interior aún no explorado. En ese avance del conocimiento de la materia hace muchos años que los que aún hoy denominamos elementos químicos habían dejado de ser considerados elementales al conocerse su estructura formada por núcleos y electrones, con núcleos a su vez constituidos por protones y neutrones.

¿Cuál era entonces la situación en la década del 60, cuando Virasoro se inició en la física teórica? Se consideraba aún que el protón y el neutrón eran partículas elementales, pero habían aparecido otras partículas con derechos parecidos a la "elementariedad", hasta configurar

una familia numerosa en la cual era imperioso poner un poco de orden y simplificar el panorama. Este estado de cosas se refleja en los títulos de algunas de las publicaciones de Virasoro de esa primera época. Vemos por ejemplo que más de una vez aparece la palabra "bootstrap", que representaba un intento de democratizar la creciente familia de partículas sujetas a interacciones fuertes, diciendo que ninguna era más elemental que las otras, que todas eran polos (en el sentido matemático) de un ente denominado Matriz S que había sido introducido por Heisenberg para la descripción de las interacciones entre partículas. Y otra palabra que aparece en los títulos de los trabajos de Virasoro de esa época, también asociada a la idea de los polos, es la palabra Regge, el apellido de un físico italiano que tuvo la audacia de convertir en una variable compleja al momento angular, una variable que en física clásica es real, y en mecánica cuántica puede sólo tomar valores que son múltiplos de un "quantum" elemental. Esta extensión analítica al plano complejo del momento angular prometía entonces relacionar partículas que en principio se creían distintas, haciéndolas aparecer como distintos estados de una misma partícula, así como nuestros viejos conocidos protón y neutrón se reconocían como distintos estados de una misma partícula, el nucleón.

Apareció entonces Veneziano, otro físico italiano con el que Virasoro había colaborado, proponiendo un modelo que adquirió una gran popularidad porque permitía incorporar a los polos de Regge y a propiedades analíticas de la Matriz S, y formular en un nuevo contexto el concepto de dualidad. Este es un concepto que es caro a los físicos, que se usa mucho en mecánica cuántica, y que describe el hecho que dos fenómenos aparentemente contrapuestos son, en realidad, dos manifestaciones de un único fenómeno subyacente. Uno de los viajes de Virasoro a la Argentina impidió que participara de la formulación inicial del que pasó a ser el famoso modelo de Veneziano, pero al poco tiempo Virasoro publicó una generalización de dicho modelo, que pasó a llamarse el modelo de Virasoro.

A esta altura quiero destacar una actitud que pocas veces se da y que es muestra de la coherencia intelectual de Virasoro. Cuando tuvo la oportunidad no sólo de realizar sus aportes personales a la Ciencia, como había hecho hasta ese momento, sino de influir sobre las disciplinas que se desarrollaban en la Facultad de Ciencias Exactas, tomando en cuenta la enorme extensión de costas y de plataforma submarina de la Argentina, concluyó que mucho más que las partículas elementales para nuestro país era relevante el

desarrollo de la oceanografía. Y predicó con el ejemplo, abandonando la física de partículas elementales y arrastrando tras de sí, con su talento y su carisma, a un entusiasta grupo de jóvenes físicos que se sumergieron en esta nueva disciplina. Eso de sacrificar una carrera internacionalmente brillante en aras de sus principios es un comportamiento que quiero particularmente resaltar. Los acontecimientos posteriores de nuestro país, sobre el cual se abatió la sombra del así llamado "proceso", frustraron esta iniciativa. Virasoro tuvo que volver al hemisferio norte y retomar a la física teórica, mientras que otros colegas que también emigraron siguieron en la nueva disciplina y en algunos casos lograron destacadas posiciones en el escenario internacional.

Virasoro se sumergió entonces en la teoría de campos, hizo contribuciones al modelo de cuerdas, y dejó tras de sí aportes como los de la llamada Algebra de Virasoro, de la que luego se adueñaron los matemáticos hasta que la palabra virasoro pasó a convertirse de nombre propio en adjetivo, y hoy día Miguel Angel deja en claro que no es responsable por todas las cosas que se hacen y dicen invocando su nombre. Incursionó luego en el área de materiales, ocupándose de los vidrios de spin (tema en el cual es coautor de un libro con Parisi y Mezard), y en redes neuronales, esos algoritmos matemáticos inspirados en el sistema nervioso, que son un laboratorio propio de físicos teóricos donde estudiar temas de memoria e inteligencia artificial.

Un capítulo aparte merece su actuación como director de ICTP, el Centro Internacional de Física Teórica de Trieste. Este Centro fue creado por iniciativa de Abdus Salam, un destacadísimo físico teórico de origen pakistaní, quien con su prestigio, incrementado aún más después de recibir el premio Nóbel, consiguió apoyo fundamentalmente de la UNESCO y del gobierno de Italia para la instalación y funcionamiento en Trieste de un centro de física teórica orientado hacia las necesidades de los países en desarrollo. Haber sido designado como sucesor de Salam en la dirección del ICTP habla a las claras de la estatura y prestigio internacional de Virasoro. Su designación como Director del ICTP duró hasta cumplir los 62 años, edad límite permitida estatutariamente por la UNESCO.

De su actuación como Director del ICTP puedo señalar que promovió la creación de un grupo interdisciplinario de Mecánica Estadística y de un Master en Modelización y Matemática Aplicada. Virasoro destaca además que había dos clases de países en desarrollo representados en el

ICTP: los países emergentes, como Argentina, Brasil, la India o Pakistán, y otros como Bolivia y algunos países africanos, que en inglés se denominan "least developed countries", que son los que más necesitan ayuda de la comunidad internacional. Virasoro se ocupó particularmente de estos países, en los cuales se organizaron varias escuelas en temas relevantes para los mismos, como ser el de cambio climático.

En su disertación de hoy, dando muestras de su versatilidad, Virasoro nos va a hablar de un tema que combina la psicología, la estadística y la economía:

Modos de inferencia, comportamiento de agentes económicos y estadística del mercado de valores. Y mientras nos preparamos a disfrutar de esa presentación, le brindamos nuestra más cordial y afectuosa bienvenida.

III

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

- AÑO 2008 -

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2008

Eduardo H. Charreau

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

En primer lugar deseo agradecer la hospitalidad de la Academia Nacional de Medicina que desde hace 13 años nos brinda este magnífico auditorio para realizar uno de los actos más trascendentales de nuestra Academia cumpliendo con el mandato estatutario que establece dentro de las acciones para propender al desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus tecnologías, otorgar premios, becas y otros medios de estímulo a la investigación científica y tecnológica.

La Academia comenzó a otorgar premios a científicos destacados en el año 1926. Desde 1992 al 2005, bajo un nuevo régimen se otorgaron hasta tres distinciones por cada una de sus secciones, (Ciencias Químicas de la Tierra y Biológicas, Ingeniería, Matemática, Física y Astronomía). En el año 2006 la Academia instituyó los Premios Estímulo en las distintas especialidades que conforman sus secciones otorgados a investigadores de hasta 40 años con méritos demostrados y que desarrollen sus trabajos en el país.

Este año la Academia tiene el honor de entregar los premios Estímulo y Consagración "Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales".

Considero que en esta oportunidad la entrega de Premios se realiza dentro de un marco institucional que merece un comentario especial. Este año ha sido considerado el año de enseñanza de las ciencias.

El fundamento es que la enseñanza de las ciencias no solo sirve para despertar inquietudes de futuros investigadores, sino que es importante para la formación ciudadana, para la adquisición de una opinión pública informada y para fomentar el pensamiento crítico.

Presentación realizada el 5 de diciembre de 2008.

Los científicos podemos hacer mucho en este sentido.

La Academia cumple hoy una función de servicio a la educación de nuestro país, tanto en forma directa como ilustrando a la opinión pública y funcionarios para aunar esfuerzos tendientes a mejorar el nivel educativo, como lo muestran las actividades desarrolladas a través de su Programa para el mejoramiento y la integración del aprendizaje de las ciencias que comprende una serie de acciones estrechamente relacionadas con los tres integrantes del sistema educativo: los padres, los educandos y los docentes.

El proyecto pretende instalar en la conciencia colectiva el valor del saber y del saber hacer. En los alumnos, la certeza de que el logro de estos valores depende mas del esfuerzo personal que del talento individual o de la condición social y en los docentes reforzar la convicción de que la ciencia es algo que se hace, no algo que ya esta hecho y escrito en los textos.

Es también la primera entrega de premios realizada en una Argentina que tiene también por vez primera un Ministerio de Ciencia y Tecnología cuya creación es un hito positivo para la ciencia local. Es de esperar que el esfuerzo gubernamental de apoyar el desarrollo científico tecnológico nacional observado en los últimos años se siga consolidando en estas nuevas circunstancias.

Entre las tareas del nuevo ministerio estará la de llegar al ansiado 1% del PBI para el presupuesto destinado de Ciencia y Técnica como estímulo para propender al desarrollo.

El Gobierno deberá aumentar el presupuesto genuino del área con fondos provenientes mayoritariamente del presupuesto nacional.

El actual, 0,5% del PBI destinado a Ciencia y Técnica no solo nos ubica a la zaga de algunos de nuestros vecinos latinoamericanos quizás

lo más importante es que nos ubica muy por debajo de nuestras capacidades reales y de la excelente preparación de nuestros jóvenes.

La Academia tiene la responsabilidad de contribuir a que estas condiciones cambien.

Como lo he mencionado en otras oportunidades:

Invertir en Ciencia y Tecnología constituye una verdadera inversión social, nunca un gasto suntuario, sino un imperativo de desarrollo.

Invertir en conocimiento implica levantar los ojos del piso de las coyunturas para fijar la mirada en el horizonte del desarrollo de nuestra Nación y en el bienestar de las próximas generaciones.

Esta Academia aplaude la creación de un Ministerio de Ciencia y Tecnología como lo hizo cuando promovió el nacimiento del CONICET y apoyará sin restricciones, con la experiencia de sus miembros, al conjunto de objetivos nacionales que inteligentemente diseñados integren un sistema que conduzca al crecimiento del sector científico tecnológico y por ende al progreso de la Nación.

Se ha ido constituyendo en costumbre aprovechar esta ocasión tan especial para divulgar actividades y agradecer a nuestros benefactores. Por cuanto deseo agradecer la donación por parte de la Ingeniera Mastronardi de cuatro nuevas becas "In Libris Carpe Rosam", en homenaje a los hermanos Marcelo y Paulo Barroso Mastronardi, destinadas a estudiantes de la Universidad de Buenos Aires menores de 22 años que cursen las licenciaturas en Matemática y en Ciencias Biológicas y también nuevamente la beca Eduardo Gros para alumnos de Ciencias Químicas con fondos donados por la familia de este ex Presidente de la Academia.

Deseo también agradecer a la Fundación para el Desarrollo Tecnológico y a la empresa BioSidus S. A. en las personas del doctor Alberto Pignotti y el Licenciado Marcelo Argüelles, quienes han sido este año los patrocinadores de los Premios Consagración de esta Academia.

Cabe mencionar que uno de los aspectos de mayor importancia para nuestra Academia es el reconocimiento a la excelencia.

Para lograrlo una de nuestras finalidades es estimular la plenitud de las vocaciones intelectuales, difundir el fruto de sus trabajos y enaltecer en el país y en el extranjero el prestigio de la Cultura Nacional.

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales entrega hoy distinciones a un grupo selecto de científicos, acreedores del reconocimiento público por su dedicación a la creación intelectual, permitiendo de esta forma considerar el esfuerzo que no siempre se ha visto secundado con el reconocimiento adecuado.

Basta observar los nombres de las figuras distinguidas para asegurar que si hubo déficit material abundó sin embargo quienes contribuyeron con talento y acciones trascendentes. La valorización del recurso humano debiera ser prioritaria.

Es por eso que cuando Instituciones como la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, consustanciada con la historia misma de las Ciencias, con su evolución y progreso, otorga distinciones como las que hoy se entregan, premiando reconocimientos no buscados, la satisfacción y el halago que se puede sentir es rápidamente superado por el compromiso que ello impone para los recipiendarios. Enfatizo el término "distinciones no buscadas", porque la presentación no admite la auto postulación y el prestigio que esta distinción ha alcanzado proviene de la rigurosa selección de los candidatos por jurados prestigiosos, que analizan las presentaciones realizadas por mas de un centenar de Instituciones.

Es válido recordar aquí las palabras de Bernardo Houssay en referencia a los Premios: decia así "La única recompensa del investigador está en su conciencia satisfecha. No hay satisfacción más justa que pensar: yo quise ver y encontré, fui capaz de hallar. El que halló una vez se tendrá mas fe para buscar otra vez. No importa que no existan recompensas o se encuentren obstáculos, no hay que cejar por la indiferencia. Basta alcanzar la propia estima que es por otra parte, la mejor manera de conseguir la de los demás sin buscarla".

Los Premios Estímulo conllevan año a año el nombre del algún académico, científico o tecnólogo de reconocido prestigio entre antecesores ilustres que contribuyeron a la grandeza de la Academia y a quienes también de esa manera homenajeamos.

Los Patronos este año fueron Ranwell Caputto, Hilario Fernández Long, Ernesto E. Galloni, Pedro J. Aymonino, Jorge Wright, Félix González Bonorino, Alberto Sagastume Berra, Juan José Giambiagi y Virpi Niemela y los premiados correspondientes los doctores Leonardo Luis Giovanini, Sebastián Uchitel, María Alejandra Fanovich, Ricardo Luis Eugenio Furlán, Esteban Jobbagy Gampel, Juan Andrés Dahlquist, Daniel Germán Carando, Andrés Arazi y Alejandro Hugo Córsico.

Como surge de la denominación de estos premios la Academia espera que sirvan como estímulo para que continúen en la trayectoria brillante y talentosa que han sabido conquistar por su inteligencia y capacidad y sin duda también por su perseverancia, dedicación y sacrificio.

Regocijémonos en esta hora de triunfo que no es solo personalmente vuestra. Es también la hora de triunfo de los hijos, es la hora del halago para los padres, para los maestros, para los que custodiaron con fe el esfuerzo de los que hoy son honrados.

Evocamos así a los seres cercanos y queridos por su compromiso y sacrificio, a los colaboradores por su ayuda y a los hijos y discípulos por la esperanza.

El Premio Consagración es el reconocimiento para aquellos que actuando como el tábano socrático su función fue ser maestros y consejeros de la vida y son merecedores del reconocimiento público también por sus contribuciones y personalidades gravitantes en el campo científico.

En esta oportunidad se otorgan en la Sección de Ingeniería al doctor Ing. Carlos Apesteguía, en la Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas a la Dra. Rosa Muchnik de Lederkremer y en la Sección de Matemática, Física y Astronomía a la doctora Graciela L. Boente Boente.

Todos han ejercido sin renunciamientos el recurso de pensar, de interpretar la ciencia como un quehacer de la realidad social, de interesarse por las cosas y la comunidad haciendo volar el pensamiento.

El lauro que hoy reciben va más allá del pergamino que lo atestigua. Su esencia es solo sentir personal e intransferible. Produce calor permanente en el corazón y asombro en la mente. Es el logro de una elección de vida. Es todo y sólo honra.

A todos los investigadores distinguidos mis sinceras felicitaciones y a los aquí presentes mi agradecimiento.

NUEVOS PROCESOS CATALÍTICOS ECOCOMPATIBLES EN QUÍMICA FINA: SÍNTESIS DE IONONAS

Verónica K. Diez. J. Isabel Di Cosimo, Carlos R. Apesteguía*

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina. E-mail: capesteg@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió la ciclización en fase líquida de pseudoionona a iononas (isómeros α , β , γ) sobre zeolita HBEA, resina Amberlyst 35W, $\mathrm{SiO_2}\text{-}\mathrm{Al_2O_3}$, $\mathrm{HPA/SiO_2}$ y Cs-HPA. La resina Amberlyst 35W y $\mathrm{HPA/SiO_2}$ fueron los catalizadores más activos mostrando que la formación de iononas es promovida preferentemente por sitios ácidos fuertes de Brønsted. En particular, el catalizador 58.5% $\mathrm{HPA/SiO_2}$ produjo un rendimiento a iononas del 79% después de 1.5 h de reacción a 383 K y 250 kPa. Este rendimiento es similar a los mejores valores informados en la literatura cuando la reacción se lleva a cabo en fase homogénea usando ácido sulfúrico.

Palabras clave: iononas, química fina, catálisis ácida, acido tungstofosfórico

Abstract

Ionone synthesis (α , β , and γ isomers) from pseudoionone cyclization was studied on zeolite HBEA, Amberlyst 35W, $\mathrm{SiO_2}$ -Al $_2\mathrm{O_3}$, silica-supported heteropolyacids (HPA/SiO $_2$) and Cs-HPA. Amberlyst 35W and HPA/SiO $_2$ were the most active catalysts thereby showing that ionone formation was preferentially promoted on strong Brønsted acid sites. A 79% ionone yield was obtained on 58.5 wt. % HPA/SiO $_2$ after 1.5 h of reaction at 383 K and 250 kPa. This ionone yield is similar to the best yields reported for the homogeneously-catalyzed reaction using sulfuric acid.

Keywords: ionones, fine chemistry, acid catalysis, tungstophosphoric acid

Introducción

Las iononas son muy utilizadas en las industrias farmacéutica y de fragancias. En particular, la β -ionona es un importante precursor en la síntesis de la vitamina A, mientras que α -y γ -iononas tienen alta demanda en la industria de fragancias y cosméticos por sus aromas a violetas y frutal-amaderado, respectivamente [1, 2]. Las iononas se producen comercialmente a partir de citral vía un proceso homogéneo de dos etapas, como se muestra en la Figura 1.

En la primera etapa, la condensación aldólica cruzada en fase líquida de citral con acetona forma selectivamente pseudoionona (PS) empleando como catalizadores bases diluidas (NaOH, Ba(OH)₂, LiOH). En la segunda etapa, la pseudoionona es ciclizada a iononas mediante la utilización de ácidos minerales (H₂SO₄, H₃PO₄).

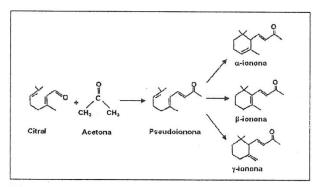


Fig. 1. Esquema de reacción para la síntesis de iononas a partir de la condensación aldólica de citral/acetona

Este proceso comercial no es ecocompatible debido a que utiliza bases y ácidos líquidos, los cuales son corrosivos y de difícil manejo y eliminación. Una creciente preocupación ambientalista exige el reemplazo de estas tecnologías por aquellas que utilizan catalizadores sólidos.

Rendimientos en iononas de 70 a 90% han sido informados para la ciclización de PS empleando ácidos líquidos (segunda etapa en la Figura 1). La concentración, fuerza y naturaleza del catalizador ácido determinan la distribución de los isómeros de ionona. Por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado promueve principalmente la formación de βionona mientras que el ácido fosfórico produce selectivamente α -ionona [3,4]. En contraste, la γ ionona es el principal isómero cuando se emplean ácidos de Lewis tales como BF₃[5]. A pesar del interés por desarrollar procesos heterogéneos amigables con el medio ambiente, existen muy pocos trabajos en la literatura que investiguen el empleo de sólidos ácidos para la reacción de ciclización de PS. En efecto, ha sido señalado recientemente que resinas fuertemente ácidas [6] y catalizadores de TiO,/ MCM-41 sulfatada y persulfatada [7] promueven la conversión de PS. Sin embargo, los rendimientos a iononas (30-49%) resultan significativamente menores a los obtenidos a través de la reacción homogénea.

En este trabajo se estudió la ciclización de PS en fase líquida empleando HPA/SiO₂, Cs-HPA, zeolita HBEA, SiO₂-Al₂O₃ y resina Amberlyst 35W. Los resultados muestran que los catalizadores HPA/SiO₂ promueven eficientemente esta reacción alcanzándose rendimientos a iononas comparables a aquellos obtenidos a través de procesos homogéneos.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores HPA/SiO₂ fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. El ácido tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O, Merck, GR) fue agregado a SiO₂ comercial (Grace Davison, G62, 99.7%, 317 m²/g) empleando una solución acuosa de HPA. Las muestras fueron secadas y calcinadas a 523 K en flujo de N₂. La sal césica del ácido tungstofosfórico ($Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, muestra Cs-HPA) se obtuvo por el método de precipitación, adicionando gota a gota una solución de Cs, CO, (Sigma-Aldrich, PA) a una solución acuosa de HPA. Luego de evaporar el agua en exceso el precipitado fue calcinado en flujo de N₂ a 573 K. La SiO₂- Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, Si/Al molar = 6.6) y la zeolita HBEA (Zeocat PB/H, Si/Al molar = 12.5) fueron tratadas en aire a 723 K. Los pellets de resina Amberlyst 35W (Rohm and Haas) fueron tratados térmicamente en flujo de N_2 a 373 K.

Caracterización de los catalizadores

Las superficies específicas BET (S_g) fueron medidas por fisisorción de N_2 a 77 K empleando un sortómetro Autosorb Quantachrome 1-C. Las composiciones elementales fueron determinadas usando espectroscopía de absorción atómica. El contenido de HPA en los catalizadores HPA/ SiO₂ fue medido analizando tungsteno por espectroscopía UV mediante el uso de un espectrómetro Metrolab 1700 UV-vis. La densidad de sitios ácidos de los catalizadores se determinó por desorción a temperatura programada (TPD) de NH_a preadsorbido a 373 K. Las muestras pretratadas en flujo de He fueron expuestas a una corriente de 1% NH₄/He a 373 K hasta saturación de la superficie. El NH, débilmente adsorbido fue removido en flujo de He a 373 K. Luego se incrementó la temperatura a 10 K/min y la concentración de NH₃ en el efluente se analizó por espectrometría de masas (MS) en una unidad Baltzers Omnistar. La naturaleza química de los sitios ácidos superficiales se determinó por espectroscopía infrarroja (IR), empleando piridina como molécula sonda y un espectrómetro Shimadzu FTIR Prestige-21. Las muestras fueron evacuadas a la temperatura de calcinación y enfriadas hasta temperatura ambiente para adquirir el espectro del catalizador. Luego de ser expuestas a 0.12 kPa de piridina las muestras fueron evacuadas consecutivamente a 298, 423, 573 y 723 K (HBEA, SiO_2 -Al $_2O_3$) o a 298, 373, 423 y 473 K (HPA, HPA/SiO₂) y el espectro resultante fue registrado a temperatura ambiente. Los espectros de las especies adsorbidas se obtuvieron sustrayendo el espectro del catalizador, normalizándose las señales a pastillas de 20 mg.

La reacción de descomposición de metilbutinol (MBOH) fue utilizada como reacción sonda para evaluar las propiedades ácido-base superficiales de los materiales estudiados. La misma se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 453 K a presión atmosférica. El MBOH (Fluka, 99%) se alimentó por vaporización en corriente de N_o con una relación molar N₂/MBOH = 16.8. Los productos de la reacción fueron 3-metil-3-buten-1-ino (Mbyme), 3-metil-2-buten-1-al (PRENAL), acetona (DMK), acetileno (ACET), 3-hidroxi-3-metil-2-butanona (HMB) y 3-metil-3-buten-2-ona (MIPK). Debido a la desactivación experimentada por los sólidos durante la reacción, los resultados catalíticos se obtuvieron por extrapolación al origen de las curvas de conversión y selectividades vs tiempo de reacción.

Ensayos catalíticos

La reacción de ciclización de PS (Fluka, >90%) se llevó a cabo a 353-383 K a presión autógena (250 kPa) en un reactor discontinuo marca PARR, usando solventes apróticos y una relación másica catalizador/PS = 56 %. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo gaseoso Varian Star 3400 CX equipado con un FID y una columna capilar Carbowax Amine 30 M. Los principales productos de la reacción fueron iononas (isómeros α , β , γ). Las selectividades (S, mol de producto j/mol de PS reaccionado) fueron calculadas como $S_i = C_i/\Sigma C_i$ donde C, es la concentración del producto j. Los rendimientos (h., mol de producto j/mol de PS alimentado) fueron calculados como η_{i} = $S_{i}\,X_{p_{S}}$, donde X_{PS} es la conversión de PS. La velocidad inicial de formación de ionona (r^0_{ionona}) se obtuvo de la pendiente inicial de la curva de η_{ionona} vs tiempo.

Resultados y Discusión

Caracterización y selección de los catalizadores

La composición química, las áreas superficiales y las propiedades ácidas de los catalizadores se presentan en la Tabla 1. El HPA puro posee baja superficie específica (9 m²/g), pero el reemplazo de la mayoría de los protones por Cs+ en la estructura del HPA produce un notable incremento del área superficial de hasta 143 m²/g (muestra Cs-HPA). Observando la muestra 42.5% HPA/SiO₂, puede verse que el agregado de HPA, de estructura voluminosa, a la SiO₂ provoca una importante disminución del valor de S₂, desde 317 a 155 m²/g.

Las propiedades ácidas superficiales de todos los catalizadores fueron investigadas por TPD de NH₃ y por IR de piridina adsorbida. Los perfiles de desorción de NH₃ obtenidos se presentan en la Figura 2. Como puede apreciarse, la zeolita HBEA y la SiO₂-Al₂O₃ presentan sitios de baja y mediana fuerza ácida. El HPA puro y la sal Cs-HPA presentan un único pico de desorción de NH₃ entre 800 y 900 K, atribuido a sitios ácidos fuertes de Brønsted. Por otro lado, la muestra HPA/SiO₂ exhibe dos picos de desorción, uno de alta (850 K) y otro de baja temperatura (455 K). Estos dos picos se atribuyen a la interacción del NH₃ con sitios ácidos de especies diferentes de HPA generadas sobre la SiO₂.

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales se analizó por espectroscopía IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada secuencialmente a temperaturas crecientes. La Figura 3 muestra los espectros IR obtenidos para las muestras de la Tabla 1 luego de evacuar la piridina a 423 K. La SiO no exhibe propiedades ácidas, mientras que el HPA másico mostró exclusivamente las bandas típicas del ion piridinio formado sobre sitios ácidos de Brønsted (B) fuertes (1636 y 1537 cm⁻¹) [8]. Los otros espectros de la Figura 3 exhiben bandas adicionales a 1622 y 1455 cm⁻¹ que corresponden a piridina coordinada sobre sitios ácidos de Lewis (L) [8]. Las contribuciones relativas de sitios ácidos Lewis y Brønsted se obtuvieron por deconvolución e integración de las bandas de adsorción de piridina que aparecen en la Figura 3 a alrededor de 1455 y 1540 cm⁻¹, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Como puede verse, la zeolita HBEA posee una elevada densidad de sitios ácidos superficiales y la relación B/ L fue cercana a la unidad. En contraste, la muestra SiO₂-Al₂O₃ presenta principalmente sitios ácidos de Lewis (relación B/L = 0.25). El HPA puro posee alta densidad de sitios ácidos superficiales de naturaleza Brønsted (Tabla 1). La sal Cs-HPA

Tabla 1. Areas superficiales, propiedades ácidas y resultados catalíticos para la síntesis de iononas

Catalizador	S_g	IR de j	piridina		Result	ados catalít	icos ^d		
	(m^2/g)	B c (área/g)	L° (área/g)	$r^0_{ionona} \ \mu(\mu mol/hg)$	X _{PS} e (%)	η _{ionona} e (%)		Distribución sómeros ^e , (9	
							α	β	γ
HPA/SiO ₂ ª	155	195	13	3270	87.9	58.4	38.7	21.2	40.1
Amberlyst 35W	. 39	_	_	1400	88.7	49.1	55.3	27.0	17.7
Cs-HPA ^b	143	103	10	1380	38.3	25.1	33.8	28.9	37.3
HBEA	630	195	203	252	20.1	7.7	48.9	12.8	38.3
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	560	36	145	353	21.8	5.3	41.8	54.5	3.7
HPÅ	9	473	0	62	3.9	1.2	46.7	0.0	53.3

 $[^]a42.5\%$ HPA; $^b11.0\%$ Cs; cB : Brønsted, L: Lewis; d Condiciones de reacción: T = 353 K, P = 250 kPa, $n^0_{PS} = 0.009$ mol, Tolueno/PS = 71 (relación molar), $W_{CAT} = 1.0$ g; eA t = 6 h.

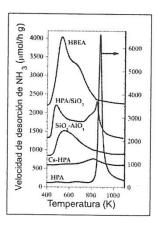


Fig. 2. Perfiles de desorción de NH₃ a temperatura programada sobre distintos catalizadores ácidos

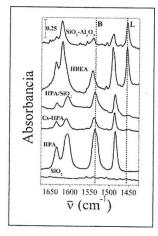


Fig. 3. Espectros IR obtenidos sobre diferentes catalizadores luego de evacuar la piridina a 423 K

y la muestra HPA/SiO₂ presentan también esencialmente acidez Brønsted, exhibiendo relaciones B/L de 10.3 y 15.0, respectivamente. La presencia de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis en la muestra HPA/SiO₂ (Figura 3) sugiere que durante la impregnación el HPA interacciona con la SiO₂, transformándose parcialmente en especies lacunares o especies de HPA insaturadas que poseen carácter ácido de Lewis [9].

La reacción sonda de descomposición de MBOH se llevó a cabo sobre tres muestras representativas del conjunto de catalizadores investigados en este trabajo: HPA/SiO₂ (relación B/L = 15.0), zeolita HBEA (B/L = 1.0) y SiO₂-Al₂O₃ (B/L = 0.25). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2. La conversión del MBOH permite obtener distintos productos de acuerdo a la na-

turaleza del sitio activo presente en el catalizador. Sobre sitios ácidos el MBOH se deshidrata a Mbyme o se isomeriza a PRENAL. En la literatura se relaciona la obtención de estos dos productos con la presencia de sitios ácidos de Lewis (L) y Brønsted (B), respectivamente [10]. Sobre sitios básicos, el MBOH produce DMK y ACET, mientras que la formación de HMB y MIPK se atribuye al carácter anfótero de los sólidos. Las selectividades calculadas por tipo de sitio activo del catalizador (Tabla 2) permiten concluir que los catalizadores investigados exhiben claramente propiedades ácidas, dado que la selectividad a productos obtenidos sobre sitios ácidos (S,) supera en todos los casos el 93%. Por otro lado, la selectividad a productos obtenidos sobre sitios básicos (S_B) resultó despreciable sobre todos los catalizadores ($S_{R} \leq 5\%$). Con el objeto de relacionar los resultados obtenidos durante la descomposición de MBOH con la naturaleza de los sitios ácidos superficiales del catalizador, se representó en la Figura 4 la relación de selectividades S_{Prenal}/S_{Mbyme} en función de la contribución relativa de sitios Brønsted, B/(B+L). Como puede apreciarse, la relación aldehído/alquino crece a medida que aumenta B/(B+L), sugiriendo que son esencialmente los sitios ácidos de Brønsted los que promueven la isomerización del MBOH a PRENAL.

El desempeño catalítico de los diferentes sólidos ácidos en la ciclización de PS a iononas fue evaluado en idénticas condiciones de reacción y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. El HPA másico resultó casi inactivo a pesar de poseer alta densidad total de sitios ácidos y la mayor densidad de sitios Brønsted (B). Este resultado indicaría que la estructura tridimensional compacta del HPA impide el acceso de las moléculas de PS a los centros activos del sólido. Por otro lado, a pesar del bajo número de sitios ácidos que posee la muestra Cs-HPA en comparación con el HPA, la misma exhibe una velocidad inicial de formación de iononas (r⁰ ionona) veinte veces mayor. Este incremento en la actividad hacia la síntesis de iononas se debe probablemente a la elevada superficie específica generada al sustituir H+ por Cs+ en el heteropoliácido lo que conduce a una estructura más abierta. No obstante, los valores de $X_{ps}y$ η_{ionona} sobre el catalizador Cs-HPA fueron sólo 38.3 y 25.1 %, respectivamente, al cabo de las 6 h de reacción. La zeolita HBEA resultó claramente menos activa que la sal Cs-HPA, siendo X_{ps} sobre HBEA de alrededor de 20% al final de la reacción. Debido a que el tamaño de la molécula de PS (~7 Å) es similar a las dimensiones de los canales de la zeolita HBEA, la po-

Tabla 2. Resultados catalíticos para la descomposición de metilbutinol

Catalizador			Resulta	dos catalít	icos b		
	${ m r^0}_{ m MBOH} \ (\mu { m mol/min} \ { m g})$			Selectivid	ades c (%)		
		Sitios	básicos	Sitios a	nfóteros	Sitios	ácidos
		DMK	ACET	MIPK	HMB	Mbyme	Prenal
HPA/SiO, a	232	1.8	1.3	0.2	2.3	69.8	24.6
HBEA	788	2.5	2.8	0.0	1.0	88.1	5.6
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1282	1.1	1.2	0.0	0.5	93.5	3.7

*42.5% HPA; *Condiciones de reacción: T = 453 K, P = 101 kPa, N₂/MBOH (molar) = 16.8; *A t = 0

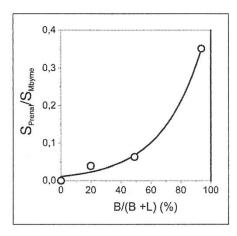


Fig. 4. Relación S_{Prenal}/S_{Mbyme} obtenida durante la descomposición de MBOH en función de la contribución relativa de sitios ácidos de Brønsted

bre actividad catalítica observada sobre esta muestra está relacionada más con impedimentos difusionales y espaciales para la ciclización de PS, que con las propiedades ácidas de la zeolita. La $\mathrm{SiO_2\text{-}Al_2O_3}$ no presenta limitaciones difusionales para la reacción y sin embargo mostró también baja actividad, ya que $\mathrm{X_{PS}}$ alcanzó sólo 21.8% al final de la reacción. Dado que la muestra $\mathrm{SiO_2\text{-}Al_2O_3}$ contiene esencialmente acidez Lewis, este resultado indica que la ciclización de PS es pobremente promovida sobre sitios ácidos de Lewis. Los catalizadores más activos fueron Amberlyst 35W y HPA/SiO_2, los cuales convirtieron aproximadamente 90% de PS a las 6 h de reacción.

Los resultados anteriores muestran que la conversión de PS es promovida esencialmente por sitios ácidos fuertes de Brønsted. A pesar de que las propiedades ácidas de la resina Amberlyst 35W no pudieron ser caracterizadas ni por TPD NH₃ ni por IR de piridina debido a su baja termoestabilidad, la información suministrada por el

proveedor establece que la misma contiene 5200 μ mol H+/g, lo que resulta en una densidad de protones mayor que la que exhibe la muestra HPA/SiO_2 (440 μ mol H+/g). No obstante, el mayor rendimiento a ionona ($\eta_{\rm ionona}=58.4~\%$) fue obtenido sobre HPA/SiO $_{\rm 2}$, reflejando que esta muestra no solo posee una elevada densidad de sitios ácidos fuertes de Brønsted, sino que también es un material con alta área superficial que no presenta impedimentos estéricos para la ciclización de PS. Observando en la Tabla 1 la distribución de los isómeros de ionona sobre las muestras más activas, se infiere que Cs-HPA y HPA/SiO_2 forman cantidades similares de α y γ-iononas, entre 34 y 40%, y en menor grado β-ionona. En contraste, α-ionona fue el isómero principal sobre la resina Amberlyst 35W, alcanzando 55.3% al final de los ensayos catalíticos. Resumiendo, los resultados de la Tabla 1 muestran que HPA/SiO, es un catalizador promisorio para la reacción de ciclización de PS, ya que permite obtener un alto rendimiento a iononas. Se seleccionó entonces este catalizador para realizar estudios adicionales con el propósito de mejorar la actividad hacia la síntesis de iononas a partir de PS.

Síntesis de iononas sobre catalizadores HPA/SiO,

El efecto de diferentes variables experimentales, tales como temperatura de reacción, solvente, contenido de HPA y tiempo de reacción, sobre la ciclización de PS fue investigado utilizando catalizadores HPA/SiO $_2$. Los resultados obtenidos con el catalizador 42.5%HPA/SiO $_2$ se presentan en la Tabla 3. Se observa que r $_{\rm ionona}^0$ aumentó cinco veces cuando se incrementó la temperatura de 353 a 373 K (entradas 1 y 2 de Tabla 3). El incremento de temperatura también modificó la distribución de isómeros ionona. En efecto, para conversiones de PS similares (≈ 78%, entradas 1a y 2a), la contribución de α -ionona creció marcadamente a expensas de γ -ionona al au-

Tabla 3. Síntesis de iononas. Efecto de las variables operativas

Entrada	Temperatura	Solvente			Resulta	ados catal	íticosª		
	de reacción K		$r^0_{ m ionona} \ (\mu m mol/hg)$	t (h)	X _P (%)	η _{ionona} (%)		istribuci isómeros	
							α	β	γ
1	353	$\mathrm{Tol}^{\mathtt{b}}$	3270						
1a				4.2	78.3	52.8	37.2	20.2	42.6
2	373	Tol^b	17140						
2a				0.4	78.4	54.9	51.1	18.8	30.1
2b				1.7	99.7	69.3	59.0	18.2	22.8
2c				6.0	100	65.2	65.6	17.7	16.7
3	373	Cicloc	9640						
3a				5.0	99.9	73.0	51.8	25.1	23.1

Catalizador: 42.5% HPA/SiO $_2$

 a Condiciones de reacción: $n_{PS}^{\circ} = 0.009$ mol, Solvente/PS = 71 (relación molar), $W_{CAT} = 1.0$ g; b Tolueno; c Ciclohexano

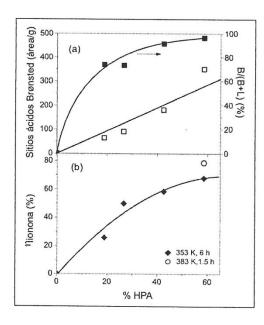


Fig. 5. Efecto del contenido de HPA sobre la acidez (a) y actividad (b) de los catalizadores HPA/SiO₂

mentar la temperatura. La conversión de PS alcanza el 100% luego de 1.7 h de reacción a 373 K, pero η_{ionona} disminuyó ligeramente a tiempos de reacción mayores debido a la descomposición de las iononas con formación de compuestos livianos no identificados (entradas 2b y 2c). También se estudió la ciclización de PS sobre el catalizador 42.5%HPA/SiO₂ empleando dos solventes no polares diferentes (tolueno y ciclohexano), ya que es conocido que el HPA es soluble sólo en solventes polares [11]. No obstante, se verificó que la disolución de HPA no ocurre durante la reacción en

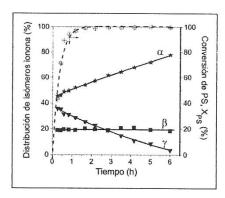


Fig. 6. Conversión de pseudoionona y distribución de isómeros de ionona en función del tiempo de reacción

tolueno y ciclohexano por monitoreo en la fase liquida de la banda UV del anión Keggin que aparece a 260 nm [12]. La Tabla 3 muestra que $r^0_{\rm ionona}$ fue alrededor de dos veces mayor en tolueno a 373 K la (entradas 2 y 3 de Tabla 2). Así, el tiempo de reacción requerido para alcanzar el 100 % de conversión de PS fue menor en tolueno (1.7 h) que en ciclohexano (5 h) (entradas 2b y 3a). En contraste, a $X_{\rm PS}=100\%,\ \eta_{\rm ionona}$ resultó ligeramente mayor en ciclohexano.

El efecto del contenido de HPA sobre la actividad y selectividad de los catalizadores HPA/ $\mathrm{SiO_2}$ fue estudiado variando la carga de HPA entre 18.8 y 58.5%. A partir de los espectros de piridina adsorbida sobre las muestras HPA/ $\mathrm{SiO_2}$ (no mostrados aquí), se obtuvo una correlación lineal entre el contenido de HPA del catalizador y la intensidad de la banda correspondiente a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brønsted (Figura 5a). Este resultado sugiere que el HPA se

encuentra altamente disperso sobre la sílice aún a altos contenidos de HPA, lo que se ve reflejado en una elevada accesibilidad de los protones superficiales para la adsorción de piridina. La contribución relativa de sitios ácidos de Brønsted, la cual es presentada como B/(B+L) en la Figura 5a, también crece a medida que aumenta la carga de HPA. Por tanto, aumentando el contenido de HPA en las muestras HPA/SiO, se incrementa tanto la densidad de sitios ácidos de Brønsted como la fuerza ácida promedio de la muestra. El desempeño catalítico de las muestras HPA/SiO, con diferentes cargas de HPA es comparado en la Figura 5b a 353 K al cabo de 6 h de reacción. Como consecuencia del incremento de la densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales, el rendimiento a ionona crece monotónicamente a medida que aumenta el contenido de HPA, alcanzando un 68% para el catalizador 58.5%HPA/SiO₂. Se realizó una experiencia catalítica adicional a 383 K empleando la muestra 58.5%HPA/SiO₂. Como puede observarse en la Figura 5b, sobre esta muestra el valor de η_{ionona} alcanzó 79% a 383 K luego de sólo 1.5 h de reacción. Este valor de η_{ionona} es comparable a los informados para la ciclización de PS llevada a cabo empleando catalizadores homogéneos y plantea entonces una buena perspectiva para la utilización de catalizadores sólidos en la síntesis de iononas.

Finalmente, se debe remarcar que la distribución de los isómeros de iononas puede ser controlada no sólo variando la temperatura de reacción sino también modificando la conversión de PS y el tiempo de reacción. En particular, en la Figura 6 se presenta la distribución de isómeros en función del tiempo de reacción obtenida a 383 K sobre la muestra 58.5%HPA/SiO₂. Como puede apreciarse, después de alcanzar la completa conversión de PS a 1.5 h de reacción, la contribución del isómero α aumenta continuamente a expensas del isómero γ, desde un 54% a 1.5 h hasta un 78% al cabo de 6 h de reacción. Esta transformación de la y-ionona es predecible si se tiene en cuenta la inestabilidad y reactividad de este isómero debido a la presencia del doble enlace C=C exocíclico (Figura 1). En contraste, el isómero \(\beta \) estabilizado por la presencia de un sistema de dobles enlaces C=C conjugados, es producido directamente a partir de la PS con selectividad prácticamente constante.

Conclusiones

La síntesis de iononas en fase líquida por ciclizacion de pseudoionona es eficientemente catalizada por sólidos ácidos que poseen una alta densidad de sitios ácidos fuertes de Brønsted, tales como resina Amberlyst 35W y HPA/SiO₂. Los catalizadores HPA/SiO₂ son especialmente activos y selectivos para esta reacción, permitiendo alcanzar rendimientos a iononas comparables a los obtenidos vía síntesis homogénea. El superior desempeño de los catalizadores HPA/SiO₂ se debe no solo a su acidez Brønsted fuerte, sino también a que son materiales con alta área superficial que no poseen impedimentos estéricos para ciclar la pseudoionona.

La síntesis de iononas sobre catalizadores ${\rm HPA/SiO_2}$ se favorece incrementando la temperatura de reacción y empleando alto contenido de HPA y tolueno como solvente. La distribución de isómeros iononas puede ser controlada modificando las condiciones de reacción (temperatura y tiempo de reacción, conversión de pseudoionona).

Referencias

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, 2002 (electronic).
- [2] E. Brenna, C. Fuganti, S. Serra & P. Kraft, Eur. J. Org. Chem. 967 (2002)
- [3] O. Hertel, H. Kiefer & L. Arnold, US Patent 4565894 (1986), BASF Aktiengesellschaft.
- [4] U. Rheude, U. Horcher, D. Weller & M. Stroezel, US Patent 6288282 (2001), BASF Aktiengesellschaft.
- [5] G. Ohloff & G. Schade, Angew. Chem. Internat. Edit. 2, 149 (1963).
- [6] Z. Lin, H. Ni, H. Du & C. Zhao, Catal. Comm. 8, 31 (2007).
- [7] D. Guo, Z-F. Ma, Q-Z. Jiang, H-H. Xu & Z-F. Ma, W-D. Ye, Catal. Lett. 107, 155 (2006).
- [8] B. Bachiller-Baeza & J.A. Anderson, J. Catal. 228, 225 (2004).
- [9] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen & H. van Bekkum, J. Molec. Catal. A: Chemical 114, 287 (1996).
- [10] B. Solsona, V.A. Zazhigalov, J.M. López Nieto, I.V. Bacherikova & E.A. Diyuk, Appl. Catal. A: General 249, 81 (2003).
- [11] N. Mizuno & M. Misono, Chem. Rev. 98, 199 (1998).
- [12] M. Kimura, T. Nakato & T. Okuhara, Appl. Catal. A: General 165, 227 (1997).

Manuscrito recibido el 5 de febrero de 2009 Aceptado el 20 de marzo de 2009

EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA O FRACCIONAMIENTO RAYLEIGH EN EL MACIZO ANORTOSÍTICO DE SIERRA DE MAZ

Juan Andrés Dahlquist

CICTERRA-CONICET-UNC

Av. Vélez Sarsfield 1611, Pabellón Geología, X5016CGA-Córdoba, Argentina.

E-mail: jdahlquist@efn.uncor.edu

Resumen

Los macizos anortosíticos son complejos ígneos mayormente formados por rocas plutónicas enriquecidas en plagioclasas (${
m An}_{50+10}$), con un tamaño de grano grueso a muy grueso. Estos macizos anortosíticos están casi enteramente acotados al Mesoproterozoico (1.000-1.200 Ma), indicando el desarrollo de un distintivo evento tectonotérmico durante este tiempo. Anortositas también se encuentran en la luna y son conocidas como anortositas lunares. Recientemente, dos macizos anortosíticos Mesoproterozoicos (c. 1.070 Ma) han sido descubiertos en el basamento de los Andes, Sierras Pampeanas Occidentales de Argentina. El complejo anortosítico con mayores estudios aflora en la sierra de Maz y ha sido denominado como macizo anortosítico de sierra de Maz (MASM). Tres facies distintivas fueron reconocidas en el MASM: facies a (la más abundante) es una anortosita rica en plagioclasa (> 90%), leucocrática, con $SiO_2 = 54,15$ (peso %), FeO+Mg = 1,3 (peso %) y bajo contenido de ΣREE (26,1 ppm); facies b es una anortosita con plagioclasa dominante y anfibol subordinado, melanocrática, con $SiO_2 = 52,03$, FeO + Mg = 6,1 y moderado contenido de ΣREE (58,6); y la facies c son diques ultramáficos (jotunitas) de dimensiones métricas, mesocráticas, con SiO $_{o}$ = 40,72, FeO+Mg = 25,0, y el mayor contenido de ΣREE (554). El modelo matemático de cristalización fraccionada usando elementos traza indica que abundante extracción (cercano al 100%) de plagioclasa intermedia (An_{47-50}) con menores cantidades de piroxeno e ilmenita $(facies\ a)$ fueron removidas de un magma padre de composición igual a la facies b, formando diques de jotunitas (facies c) inyectados tardíamente en las rocas anortosíticas.

Palabras clave: Macizo anortosítico de sierra de Maz, Modelo matemático de cristalización fraccionada

Abstract

The fractional crystallization process or Rayleigh fractionation in the massiftype anorthosite of Sierra de Maz. Massif-type anorthosites are igneous complexes that mostly consist of plagioclase-rich $(An_{50\pm10})$ plutonic rock, with coarse to very coarse grain sizes. Massif-type anorthosites are almost entirely restricted to the Mesoproterozoic (1,000-1,200 Ma), indicating the development of distinctive tectonothermal conditions during this period. Anorthosites also founded on the moon (lunar anorthosites). Recently, two massif-type anorthosites of Mesoproterozoic age (c. 1,070 Ma) have been discovery in the Andean basement of the Western Sierras Pampeanas of Argentina. The best studied of these anorthositic complexes crops out in Sierra de Maz. Three distinctive facies were recognized in this complex: facies a (the most abundant) is leucocratic plagioclase-rich (> 90%) anorthosite, with $SiO_2 = 54.15$ (wt %), FeO + Mg = 1.3 (wt %) and low ΣREE content (26.1 ppm); facies b is melanocratic plagioclase-dominant and amphibolesubordinate anorthosite, with $SiO_2 = 52.03$, FeO + Mg = 6.1 and moderate ΣREE content (58.6 ppm); facies c is composed of mesocratic ultramafic dykes (jotunites) of metric dimensions, with $SiO_2 =$ 40.72, FeO+Mg = 25.0, and the highest ΣREE content (554 ppm). Mathematical model of fractional crystallization, using trace element abundances, indicates that large amounts (almost 100%) of intermediate plagioclase (An_{47-50}) and lesser amounts of pyroxene and ilmenite (facies a) were removed from a parental magma of composition corresponding to facies b, leading to the formation of jotunite dykes (facies c), which were injected into the anorthosite rocks at a late stage.

Keywords: Massif-type anorthosites of Sierra de Maz, Fractional crystallization mathematical model

Introducción

Los complejos anortosíticos (massif-type anorthosites) constituyen un tipo de asociación plutónica formada mayoritariamente por anortositas (rocas de grano grueso a muy grueso, con más de un 90% de plagioclasa) y en menor proporción diferenciados máficos ricos en Fe y TiO, (jotunitas). Estos complejos se asocian a menudo con mineralizaciones económicas de óxidos de Fe-Ti (nelsonitas) [1]. Aunque las anortositas son rocas corrientes, los complejos anortosíticos son, sin embargo, muy excepcionales, ya que se restringen casi completamente en el tiempo al Proterozoico Medio [1] y más concretamente al ámbito espacial del orógeno Grenville (1.000-1.200 Ma). Los complejos anortosíticos constituyen, por lo tanto, la evidencia de un evento tectonotermal singular en la historia geológica. Además, la correlación entre complejos anortosíticos, presentes en diferentes continentes como resultado de su dispersión durante el Neoproterozoico y el Fanerozoico, puede contribuir a precisar los modelos paleogeográficos del Prote-rozoico Medio y confirmar la existencia del supercontinente Rodinia, amalgamado al final de la orogénesis Grenville [2].

Precisamente en dos de las sierras Pampeanas más occidentales (Maz y Espinal, Figura 1), se han descubierto recientemente dos complejos anortosíticos cuya edad de cristalización ha podido establecerse mediante datación U-Pb SHRIMP en circones (medición puntual de U-Pb en circones usando Sensitive High Resolution Ionic Microprobe, SHRIMP) cristalizados en un dique jotunítico, en 1.070 ± 41 Ma [3]. Se trata de la primera cita de este tipo de complejos en Argentina y el primero de edad Grenville reconocido en Suramérica. Estos complejos son comparables en edad y química, con los del margen apalachiano de Laurentia, (que es la región clásica de este tipo de anortositas) y con los de Oaxaquia (México) v el cinturón Natal-Namaquá (Suráfrica), lo que apunta hacia una provincia ígnea común anortosítica, entre 1.000 y 1.200 Ma, centrada entre los cratones de Amazonía, Kalahari y Laurentia-Australia [3].

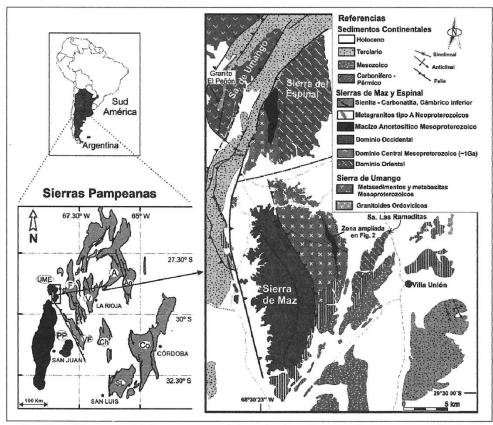


Fig. 1. **Izquierda:** Mapa geológico esquemático de las Sierras Pampeanas incluyendo Sierras Pampeanas Orientales (SPO en gris claro), Sierras Pampeanas Occidentales (SPO, gris oscuro), y la Precordillera Argentina Precordillera (PRE, negro). Nombre de las sierras: (A) Ambato, (An) Ancasti, (Ch) Chepes, (Co) Córdoba, (F) Famatina, (PP) Pié de Palo, (SL) San Luis, (UME), Umango, Maz and Espinal, (V) Velasco. **Derecha:** Mapa geológico esquemático de sierra de Maz incluyendo el macizo anortosítico y las rocas circundantes basado en [4].

Las anortositas adquirieron notoriedad cuando al regreso de su alunizaje, el Apolo 11 incluyó algunos ejemplos de estas rocas. Existen así, las anortositas terrestres ya mencionadas y las anortositas extraterrestres provenientes de la luna (para ahondar en el tema ver [1]).

En orden de mostrar cómo se usan las ecuaciones de la cristalización fraccionada que siguen la ley de fraccionamiento Rayleigh (modelo matemático) se investigan las relaciones entre los diques ultramáficos enriquecidos en FeO, TiO $_{\!\!_2}$ y P $_{\!\!_2}O_{\!\!_5}$ y las anortositas sensu stricto que afloran en sierra de Maz, Sierras Pampeanas Occidentales de Argentina. Hay que destacar aquí, que se ha seleccionado el afloramiento de rocas ígneas conocido como macizo anortosítico de sierra de Maz (Figura 1), debido a que en mi experiencia es uno de los sistemas naturales donde mejor se visualiza la aplicación de las ecuaciones de fraccionamiento Rayleigh.

Así, el propósito de este trabajo es doble, por una lado informar a esta honorable Academia acerca del primer hallazgo de macizos anortosíticos de Argentina (realizado por nuestro grupo de investigación PAMPRE http://www.ucm.es/info/PAMPRE/), los cuales constituyen los primeros afloramientos de este tipo de rocas con probada edad Grenville en Sudamérica. En segunda instancia mostrar que la geología en general, y la petrología de rocas ígneas en particular, utiliza modelos matemáticos para evaluar procesos petrogenéticos, lo cual no está ampliamente difundido entre la comunidad científica.

Los datos utilizados han sido parcialmente publicados por [1] y otros se encuentran sometidos para su publicación en [4].

El macizo anortosítico de sierra de Maz

Los macizos anortosíticos de sierra de Maz y Espinal (Figura 1) forman cuerpos lenticulares, elongados en sentido N-S y se emplazan en el basamento metamórfico de sierra de Maz de 1.200 Ma [3] [5]. Las rocas predominantes son rocas enriquecidas en plagioclasa (> 95%) de grano grueso a muy grueso (desde 4 cm a 20 cm aproximadamente), leucocráticas, las cuales son cortadas por diques ultramáficos (< 45% SiO_a) de dimensiones métricas, de composición gabronorítica enriquecidos en óxidos de Fe y Ti y apatita. Esta asociación litológica ha sido identificada en diferentes estudios realizados sobre distintos macizos anortosíticos localizados en diferentes lugares del planeta (e.g., [6], [1], [7], y referencias allí citadas), y puede decirse que es una asociación común. Aunque las rocas ultramáficas constituyen un volumen menor, tienen una significancia relevante en el momento de establecer un modelo petrogenético de los macizos anortosíticos, ya que proveen información crucial para entender el proceso de diferenciación magmática (e.g., [7], [6], [3], [4]).

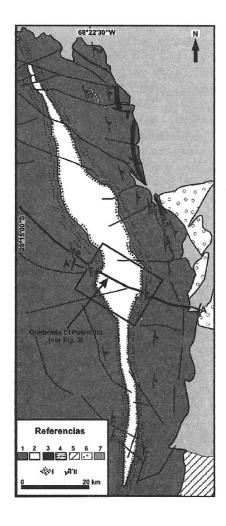


Fig. 2. Mapa geológico del NE de sierra de Maz basada sobre trabajo de campo e interpretaciones de imágenes satelitales. Las referencias son: (1) Basamento Grenville, gneises y anfibolitas con menor contenido de mármoles; (2) Macizo anortosítico de sierra de Maz; (3) Diques de sienitas y carbonatitas; (4) Diques de cuarzo; (5) Rocas sedimentarias Mesozoicas; (6) Sedimentos aluviales Terciarios; (7) Sedimentos aluviales Cuaternarios. (I) Zonas de cizalla dúctil y (II) zona de cizalla dúctil con desarrollo de granate. El área de estudio es enmarcada con un rectángulo y el perfil geológico de El Potrerillo es señalado con las letras A-A'.

Caracterización petrológica del macizo anortosítico de sierra de Maz: perfil geológico El Potrerillo (NE de sierra de Maz)

El macizo anortosítico de sierra de Maz está expuesto a lo largo de 18 km intruyendo el basamento metamórfico oriental de la sierra (Figura 1 y 2). A continuación se realiza una breve caracterización petrológica del macizo anortosítico la cual se apoya en un mapa geológico simplificado y un perfil geológico de dirección E-O, localizado en el NE de la sierra de Maz, sobre la quebrada El Potrerillo (Figura 3). Sobre este perfil geológico se colectaron los ejemplos discutidos en este trabajo.

Basados en el índice de color y características texturales exhibidas por el macizo anortosítico, tres facies distintivas fueron reconocidas (Figura 4): (a) la facies a (la más abundante), es la anortosita sensu stricto, es decir con plagioclasa > 90%, formada por rocas leucocrática, muy rica en plagioclasa (> 95%), (b) la facies b, la cual está formada por rocas mesocráticas, constituida por plagioclasa dominante y anfíbol subordinado, donde se reconocen dos

subfacies que se distinguen considerando la proporción de minerales máficos presentes: (b.1.) escaso anfíbol (más granate y flogopita) y (b.2.) abundante anfíbol (más granate y flogopita). La facies (b.1.) representa una roca primaria, es decir, cristalizada a partir de un magma, mientras que la facies (b.2.) es considerada como el resultado de una invasión póstuma de fundido ultramáfico residual. La facies (c) son los diques ultramáficos (< 45% SiO₂), los cuales conforman diques de dimensiones métricas (2 a 5 m de ancho), enriquecidos en FeO, TiO, y P,O, y cortan las facies antes mencionadas. Estas rocas ultramáficas son similares a una litología secundaria conocida en el macizo anortosítico de Laurentia, de edad Mesoproterozoico, las cuales han sido clasificadas como grabronoritas enriquecidos en óxidos de Fe y Ti y apatita (OAGN, [6]) aunque son más conocidas en la literatura como jotunitas ([7], [8]). Basados en los trabajos previos de ([3], [5]) y [4] nosotros usamos aquí el término jotunita.

Las facies a es por lejos la más abundantes, mientras que la facies c que corta el macizo anortosítico comprende sólo alrededor del 5 al

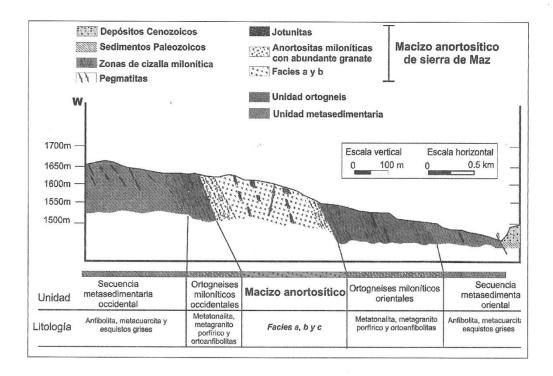


Fig. 3. Perfil geológico El Potrerillo localizado en el sector NE de la sierra de Maz (línea A-A´ en la Figura 2), mostrando de manera esquemática las relaciones entre las diferentes facies del macizo anortosítico de sierra de Maz así como las rocas circundantes en el cual se encuentra intruido.

10% de las rocas expuestas. Las facies a y b son mayormente bien foliadas, soportando una foliación milonítica en la región de los contactos (Fig. 3). Las facies a son rocas de grano grueso a muy grueso, con plagioclasas de composición intermedia (An₄₇₋₅₀, muestra MAZ-7209. Datos obtenidos con microsonda de electrones usando un equipo JEOL Superprobe JXA-8900-M equipada con cinco espectrómetros, Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú, Universidad Complutense de Madrid. Datos propios no publicados), cuyos tamaños varían entre 7-6 x 4-3 cm y ocasionalmente 20 x 10 cm (Figura 4a), exceptuando los lugares donde la rocas evidencia deformación milonítica. La facies a tiene ~ 100% de plagioclasa (Figura 4a), mientras que la facies b posee acumulaciones dispersas de anfíbol+ flogopita+granate (Figura 4b). La facies c son rocas equigranulares, de color negro que cortan a las facies a y b (Figura 4c). Están formadas casi en su totalidad por anfibol+granate junto con titanita y apatita como minerales accesorios distintivos (Figura 4c).

Geoquímica de roca total

Metodología analítica

Doce ejemplos representativos del macizo anortosítico de sierra de Maz fueron analizados determinando química de elementos mayores y traza usando ICP and ICP-MS, siguiendo el procedimiento analítico bajo el código 4 Litoresearch de Activation Laboratories, Ontario, Canadá (ACTLABS).

La geoquímica del macizo anortosítico de sierra de Maz

Una distintiva característica geoquímica es observada para cada facies del macizo anortosítico de sierra de Maz, lo cual es el primer paso para comenzar a entender la evolución del magma. Estas características geoquímicas son resumidas más abajo.

Ocho ejemplos indican que la facies a (Tabla I) tiene una composición que varía (en peso y %) entre 53,12 a 55,37 de SiO_2 ; 25,85 a

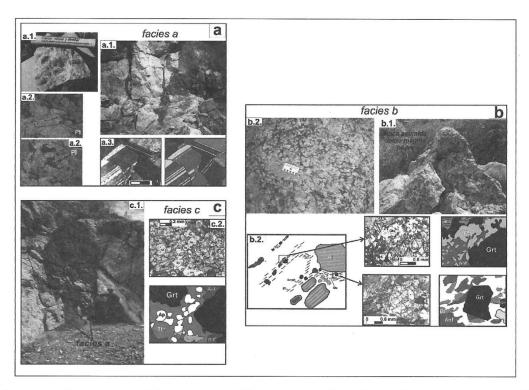


Fig. 4. Características macroscópicas y petrográficas esquemáticas del macizo anortosítico de sierra de Maz. (a) Facies a, anortosita leucocrática con distintiva acumulación de plagioclasa las cuales pueden alcanzar dimensiones centimétricas. (b) Facies b, (b.1): anortosita melanocrática, con plagioclasa dominante y anfíbol subordinado, (b.2): anortosita melanocrática con abundante presencia de anfíbol. (c) Facies c (jotunitas) dique ultramáfico mesocrático enriquecido en FeO, TiO $_2$ y P $_2$ O $_5$ intrusivo en la facies a y con inclusiones (xenolitos) de la misma. Abreviaturas en la Figura: Grt = granate, Ttn = titanita, Ap = apatita, Anf = anfíbol, Qtz = cuarzo, Pl = plagioclasa, Bt = biotita. Las abreviaturas para los minerales son aquellas más usadas en la literatura y corresponden a [17], con excepción del anfíbol.

 $27,56 \text{ de Al}_2O_3$; 0,10 a 0,19 de TiO₂ y 0,04 a 0,12 de P_2O_5 . La suma promedio de FeO+MgO < 1,3; y sugiere escasa cristalización de minerales ferromagnesianos en esta facies. Bajas concentraciones de elementos traza son registradas en estas rocas con los siguientes valores promedio (en ppm): Zr = 14; Y = 2.8; Nb = 3.6; Hf = 0.3; Ta= 0.09; Ga = 20 y Ge = 0.7 (Tabla I). Sr y Ba son excepciones con valores de Sr = 844 y Ba = 291. El Rb exhibe amplios rangos de dispersión con valores variando desde 1 ppm a 35 ppm. El muy elevado valor (anómalo) de 35 establecido en MAZ-7207 sugiere modificación postcristalización del sistema Rb/Sr, probablemente durante el Ordovícico (~ 413 Ma) cuando se desarrolló un evento metamórfico que sobreimprime las anortositas ([3], [5]). Similar razonamiento puede ser aplicado para la marcada variación del contenido de K₂O (0,54% a 1,49%). Una baja concentración de tierras raras (aquí usaremos la abreviatura inglesa *REE*, de rare earth element) es distintivo de las rocas que forman esta facies a, con $\Sigma REE = 26,0$ ppm.

Dos ejemplos representativos de la facies b fueron muestreados en la quebrada El Potrerillo, (Tabla I) con una composición que varía entre (en peso %): 51,17% a 52,88% de SiO₂; 23,72 a 24,28 de Al₂O₃; 1,13 a 1,53 de TiO₂; 0,27 a 0,37 de P₂O₅. La suma promedio de FeO+MgO = 6,1%; y sugiere la presencia de minerales ferromagnesianos cristalizando en esta facies, aunque en cantidades limitadas. La concentración de Sr (772 ppm) está por debajo de la reportada para la facies a y el Ba tiene similares concentraciones (294 ppm). Las concentraciones de elementos traza en general, y tierras raras en particular, son más elevadas que las concentraciones informadas previamente para la facies a, con los siguientes valores promedio (en ppm): Zr = 43; Y = 10.9; Nb = 15.5; Hf = 0.9; Ta = 0.88; Ga = 19 y Ge = 0.9 (Tabla I). Moderada concentración de tierras raras son observadas en las rocas de esta facies, con ΣREE = 58,6 ppm (Tabla I). Notablemente, las concentraciones de elementos mayores y traza son similares a aquellas concentraciones observdas en rocas de macizos anortosíticos que han sido asumidas como magmas padres y donde se ha verificado el desarrollo de procesos de cristalización fraccionada a partir de estos magmas (e.g., [9], [10], [11], [7]).

Dos muestras representativas indican que la facies c (Tabla I) tiene composiciones que varían entre (en peso %): 38,91 a 42,53 de SiO_2 ; 13,81 a 14,41 de $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$; 2,98 a 3,61 de TiO_2 y 1,72 a 2,33 de $\mathrm{P}_2\mathrm{O}_5$. La suma promedio de $\mathrm{FeO}+\mathrm{MgO}=24$; y sugiere fuertemente que grandes cantidades de minerales ferromagnesianos cristalizaron en esta

facies. Esta facies posee concentraciones muy elevadas de elementos traza con relación a las facies previamente descriptas con valores promedio (en ppm) de: $Zr=240; Y=124,7; Nb=52,7; Hf=7,5; Ta=2,9; Ga=24 y Ge=2,0 (Tabla I). De igual manera, se observan concentraciones muy elevadas de tierras raras, con <math>\Sigma REE=554$ ppm. El Sr posee valores que varían entre 81 a 123.

Los elementos mayores y traza en las tres facies definen una distintiva y potencial dirección de diferenciación que muestra un marcado empobrecimiento en sílice, Fe, Mg, P y Ti, junto con un notable enriquecimiento en elementos traza como Zr, Hf, Y, Nb, Ga, Ta, Ge and REE, definiendo un proceso de diferenciación tipo Fenner. Este particular y distintivo comportamiento geoquímico ha sido observado en otros macizos anortosíticos, donde los diques ultramáficos (equivalente a las rocas de la facies c) han sido interpretados como fundidos diferenciados producto de la cristalización masiva de plagioclasa (similar a las rocas de la facies a) a partir de un fundido padre (similar a las rocas de la facies b) cuya composición está enriquecida en componentes "plagioclásicos" (Al y Ca) y de minerales ferromagnesianos (Fe, Mg) (e.g., [9], [10], [11], [7]).

Consistentemente con lo dicho, un distintivo patrón de tierras raras normalizado a condrito es exhibido para cada facies del macizo anortosítico de sierra de Maz (Tabla I y Figura 5). Así, la facies a tiene valores relativamente altos de LREE (L = Light) y bajos de HREE (H = Heavy), con $[La/Yb]_N = 8.8-31.9$, con marcada anomalía positiva de Eu (Eu/Eu* = 3,8-13,7), sugiriendo que estas rocas son probables cristalizados tempranos con efectiva cristalización y acumulación de plagioclasa. La facies b está enriquecidas en REE (ΣREE = 58,6 ppm) relativa a la facies a ($\Sigma REE = 26,0 \text{ ppm}$), con moderada pendiente ([La/Yb]_N = 5,7-8,0), y moderada anomalía positiva de Eu (Eu/Eu* = 2,8-3,0). La facies ces muy enriquecida en REE ($\Sigma REE = 554.0 \text{ ppm}$), con baja pendiente ($[La/Yb]_N = 5,0-5,4$) y ausencia de anomalías de Eu (Eu/Eu* = 0.9).

El modelo matemático de cristalización fraccionada usando elementos traza

En orden a definir el proceso principal de diferenciación magmática durante la cristalización del macizo anortosítico de sierra de Maz, se ha construido un modelo matemático usando tierras raras junto con otros elementos traza, Sr y Zr.

Como fue indicado por [12] en los pasados 30 años hubo un elevado número de aproximaciones para modelar matemáticamente el proceso de diferenciación magmática. Modelos cuantitativos, para evaluar la evolución geoquímica del

Tabla I. Análisis químicos representativos de las anortositas y las rocas ultramáficas (jotunitas) en el macizo anortosítico de sierra de Maz

				1
ies c	Prom	40.72 14.11 21.98 0.31 3.65 11.63 0.62 3.30 2.03	0.1 102 67 67 73.8 193 27.86 133 8.51 28.05 4.70 25.13 4.70 12.55 1.69 9.57 1.38 0.2 0.2 2.91 2.91 2.91	25.0 554.0 5.2 0.9
Faci	MAZ 1 7210	42.53 14.41 21.16 0.34 3.22 12.19 0.64 0.65 2.98 1.72 -0.24	0.1 2 81 78 65.9 165 23.11 1111 24.20 3.86 19.97 3.98 10.40 1.19 0.3 0.7 102.5 47.0 24.7 6.9 2.63	22.2 470.4 5.4 0.9
	MAZ 12025	38.91 13.81 22.80 0.28 4.07 11.07 11.13 0.59 98.69	0.1 123 55 81.70 222 32.60 154 31.90 5.53 30.30 5.41 11.00 1.97 11.00 1.97	24.6 637.7 5.0 0.9
9	Prom	52.03 24.00 5.69 0.10 0.98 9.01 4.61 0.97 1.33 0.32 1.03	0.5 19 294 294 2958 21.53 2.78 12.31 2.53 2.53 2.02 0.40 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.16 0.17 0.18 0.19 0.1	6.1 58.6 6.8 2.9
Facies	MAZ 7211	52.88 24.28 4.45 0.07 0.87 8.75 4.92 1.128 1.13 0.37 1.29	0.8 816 301 9.23 20.47 2.63 12.02 2.56 2.25 2.39 0.37 0.37 0.12 0.07 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 0.13 0.15 0	7.3 56.1 8.0 2.8
	MAZ 12050	51.17 23.72 6.93 0.13 1.08 9.27 4.30 0.65 1.53 0.27 0.77	0.3 727 287 287 29.93 22.60 2.93 12.60 2.42 0.38 0.18 0.18 0.11 0.1 1.16 1.20 0.18 0.18 0.18 0.18	4.9 61.1 5.7 3.0
ítico	Prom	24.15 26.61 1.27 0.02 0.16 9.84 5.13 0.15 0.07 1.35	1.0 844 844 291 291 10.41 10.41 1.16 0.70 0.10 0.55 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.0	1.3 26.1 18.0 7.6
	MAZ 7209	25.37 26.68 1.08 0.01 0.01 10.01 5.19 0.58 0.05 0.05	0.2 806 252 252 8.64 8.64 0.91 3.50 0.057 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05	1.1 21.9 26.9 13.5
Macizo	MAZ 12052	54.61 27.56 0.77 0.01 0.06 10.34 5.06 0.63 0.04 0.04	9.2 85.4 4.25 8.01 9.08 9.11 9.48 1.95 0.05 0.05 0.05 0.02 0.02 0.05 0.02 0.02	0.8 19.7 23.7 13.7
cies a	MAZ 7208	54.22 26.34 1.57 0.03 0.16 10.25 5.08 0.42 0.07 0.57	bld 1 840 163 163 1.55 1.55 1.55 1.55 1.16 1.11 0.14 0.04 0.05 0.05 0.05 0.04 0.04 0.05 0.05	1.6 33.6 15.6 3.8
Fa	MAZ 12023	54.11 26.15 2.09 0.29 0.29 9.57 5.27 0.89 0.09 1.59	1.5 812 812 812 270 270 12.50 11.44 1.74 1.06 1.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.15 0.06 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16 0.16	2.2 32.3 11.2 5.5
	MAZ 7215	53.99 27.16 0.90 0.01 0.10 10.43 5.15 0.54 0.04 1.37	870 214 214 3.84 7.57 7.57 7.57 0.68 0.08 0.09 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0	0.9 19.5 11.2 5.9
	MAZ 7207	53.92 25.85 1.66 0.03 0.22 9.34 5.15 1.49 0.18 0.12 1.84	1.3 804 297 725 725 13.62 1.55 6.33 1.16 2.06 1.01 0.15 0.05	1.7 34.8 14.9 5.8
	MAZ 12024	dos y peso % 53.82 26.36 1.07 0.01 0.01 9.09 5.3 0.08 0.10 0.08 1.75	2.6 1.5 8.38 8.38 3.23 9.20 1.06 4.03 0.07 0.	1.1 24.0 31.9 8.6
	MAZ 12053	Mayoritarios (en óxidos SiO, 53.12 6 77 2 74.2 6 77 2 74.2 6 77 2 74.2 6 77 2 74.2 6 77 6 74.2 6 77 6 74.2 6 77.1 6 77.2 6 77.1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	Elementos traza (ppm., 2s	1.1 22.7 8.8 4.3
	Muestras	Mayoritari SiO, Fa'2O; Fa'2O; MnO CaO CaO TriO TriO LOI LOI	Elementos Cs Rb Rb Rb Ba La Cc Cc Cc Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd Cd	$FeO+MgO$ ΣREE $[La/yb]_N$ Eu/Eu^*

Prom. = Promedio. bld = bajo límite de detección.

magma, fueron aumentando su uso y complejidad desde la primera aplicación de la ecuación básica de fraccionamiento Rayleigh a rocas ígneas por [13]. En Argentina, estos modelos matemáticos fueron aplicados recién a fines de la década de 1970 por [14], y luego, más recientemente, modelos matemáticos combinando elementos mayores (usando de geoquímica de roca total y química mineral) y traza (geoquímica de roca total) por [15].

Un modelo cuantitativo usando los elementos traza referidos en el primer párrafo fue desarrollado para comparar la composición observada de las rocas del macizo anortosítico (composición química real de las rocas) con aquella composición obtenida en los cálculos siguiendo un procedimiento similar a aquellos modelos matemáticos reportados en la literatura (e.g., [16], [15]).

La concentración de cualquier elemento traza "i" en un fundido diferenciado (C_i) relativo al fundido padre (C_o^i) durante un proceso de cristalización fraccionada es dado por la ley de fraccionamiento Rayleigh:

$$\mathbf{C}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{i}} = \mathbf{C}_{\mathrm{o}}^{\mathrm{i}} \cdot \mathbf{F}^{\mathrm{(D-1)}}$$

 $\mathbf{C}_{\mathrm{L}}^{i}=\mathbf{C}_{\circ}^{i}$. $\mathbf{F}^{(\mathrm{D}\cdot 1)}$ Donde $m{F}$ es la fracción de fundido remanente luego de la cristalización de un sólido y D es el coeficiente de partición global de la asociación mineral que se fracciona, dado por $D = \Sigma X^i$. K^i , donde X^i es la proporción de cada mineral en la roca y Ki es el coeficiente de partición mine-

ral-fundido. La concentración inicial (C^i) de las REE y algunos elementos traza como Sr y Zr en la facies b, con F = 10%, 7,5% y 5,0%; producen los mejores resultados en el modelo de cristalización fraccionada, cuyos datos y cálculos son mostrados en la Tabla II y Figura 6. Ki fue asumido con valor constante durante todo el proceso de cristalización, y la proporción mineral fue calculada usando la norma CIPW (que permite calcular la asociación mineral de cuerdo a la química de roca total). Esto es debido a que el macizo anortosítico de sierra de Maz ha soportado un evento metamórfico (~ 413 Ma, [3], [5]) que produjo neoformación de minerales (incluyendo anfíbol, granate y titanita), lo cual evita observar la asociación mineral magmática original. Sin embargo, hay que destacar que el proceso metamórfico se asume esencialmente isoquimico, esto es, hay cambio de faes minerales pero la quimica global del sistema permanece constante. Las proporciones minerales obtenidas (Tabla II) son similares a los rangos de proporciones minerales reportados en otros clásicos macizos anortosíticos típicos (e.g., [9], [6], [8]), lo cual otorga credibilidad a nuestros cálculos normativos. Los valores usados y otros detalles del cálculo son informados en la Tabla II.

El líquido hijo (líquido diferenciado, F) es modelado considerando tres estadios principa-

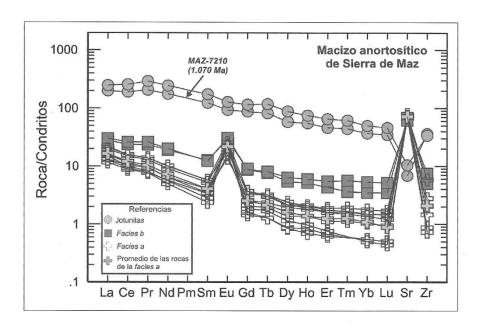


Fig. 5. Patrón de REE normalizado a condritos para el macizo anortosítico de sierra de Maz. Normalización de REE a condritos según [18]. Tb, Ho y Tm are a partir de [19].

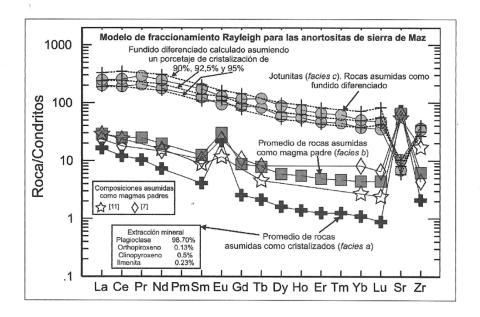


Fig. 6. Patrón de REE, Sr y Zr para las rocas del macizo anortosítico de sierra de Maz. En la figura se muestran los resultados obtenidos con el modelo matemático de cristalización fraccionada cuyos datos y cálculos aparecen en la Tabla II. La muy cercana correspondencia entre los patrones producidos por las composiciones de las jotunitas (composición observada) y la calculada soporta el proceso de diferenciación magmática por cristalización fraccionada. Composiciones de presumibles magmas padres en complejos anortosíticos son mostrados en la Figura. Los datos son de [11], estrella; y [7], rombos.

les de cristalización (90%, 92,5% y 95%) de las rocas anortosíticas con composición similar a la facies a (promedio de MAZ-12053, 12024, 7207, 7215, 12023, 7208, 12052, 7209, Tabla I y II), la cual se produce a partir de un magma padre de composición semejante a la facies b (promedio de MAZ-7211, 12050), produciendo fundidos de composición casi idéntica a las jotunitas de la facies c (MAZ-12025, 7210). Este fundido diferenciado está empobrecido en SiO, y se encuentra enriquecido en Fe, Mg, Ti, P, REE y Zr. Notablemente, la composición inferida para el magma padre (facies b) es muy similar a la composición de otros magmas padres reportados en la literatura (Figura 6 and Tabla I), lo cual le otorga consistencia al modelo. El Zr, un típico elemento incompatible se concentra fuertemente en las rocas ultramáficas diferenciadas de la facies c donde cristaliza como un mineral (circón), encontrándose deprimido en la facies a interpretada como el cristalizado temprano en el macizo anortosítico. La presencia de circón en la facies c, permitió la datación del macizo anortosítico definiendo una edad de cristalización igual a $1.070 \pm 30 Ma$.

La cercana correspondencia entre la composición observada (química real de las rocas) en las rocas de la facies c y los valores calculados C^i_{L} (composición del fundido diferenciado) es evidente en la Figura 6, y soporta fuertemente el modelo de cristalización fraccionada. Adicional-mente, las proporciones asumidas para el líquido hijo modelado (10%, 7,5 y 5% de líquido con composición similar a las jotunitas de la facies c) y el cristalizado temprano (90%, 92,5% y 95% de cristalizados con composición similar a las rocas de la facies a) son muy consistentes con la evidencia de campo, donde afloran de manera dominante las rocas de la facies a y las rocas de la facies c constituyen afloramientos menores. La poca abundancia de la facies b sugiere que el proceso de cristalización fraccionada fue muy efectivo transformando casi en su totalidad el magma padre en cristalizado y fundido diferenciado, respectivamente. El modelo matemático usando elementos traza permite concluir que las tres facies del macizo anortosítico de sierra de Maz son consanguíneos (Figura 6 y Tabla II), y que el proceso principal de diferenciación fue la cristalización fraccionada. Vale notar que a medida que el fundido se consume (F tiende a cero), el mismo se enriquece en elementos traza, como es esperado en los procesos de fraccionamiento Rayleigh (Figura 6).

Tabla II. Datos y resultados del modelo matemático de cristalización fraccionada.

Minerales	Proporción Mineral Normativa (CIPW)	Kds/L (La)	Kds/L (Ce)	Kds/L (Nd)	$ m Kd^{s/L}$	$ m Kd^{s/L}$	Kds/L (Gd)	$Kd^{s/L}$ (Dy)	Kd ^{s/L} (Ho)	Kd ^{s/L} (Er)	$\mathrm{Kd}^{\mathrm{s/L}}$	Kds/L (Lu)	Kds/L (Sr)	Kds/L (Zr)
Plagioclasa ^a Ortopiroxeno ^a Clinopiroxeno ^a Ilmenita ^b	98.5 0.13 0.60 0.50	0.1477 0.02 0.056 0.017	0.12 0.02 0.092 0.015	0.081 0.03 0.23 0.013	0.067 0.05 0.445 0.013	0.50 0.05 0.474 0.014	0.063 0.09 0.556 0.014	$0.055 \\ 0.15 \\ 0.582 \\ 0.031$	0.059 0.19 0.582 0.049	0.057 0.23 0.583 0.092	0.056 0.34 0.542 0.16	0.0187 0.42 0.506 0.26	2.07 0.04 0.06 0.003	0.36 0.18 0.1 3.1
C_o (Prom. ¹)	La 9.58	Ce 21.53	Nd 12.31	Sm 2.53 tenidos a n	Eu 2.31	Gd 2.41 nodelo ma	Dy 2.02 temático d	Ho 0.40	Nd Sm Eu Gd Dy Ho Er Yb 12.31 2.53 2.31 2.41 2.02 0.40 1.10 0.9 Resultados obtenidos a nartir del modelo matemático de cristalización fraccionada	Yb 0.97	Lu 0.15	Sr 771.50	Zr 42.50	
					Ci _L (cor	Ci (concentración en ppm)	n en ppm)							
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	$_{ m Ho}$	Er	Yb	Lu	Sr	Zr	
$C_{L}(F = 10\%)$	62.14 78 F	164	102	21.59	8.44	20.72	17.66	3.47	9.57	8.24	1.42	120 95	181	
$C_{L}(F = 1.5\%)$	109.1	301	193	41.16	12.47	39.59	33.94	6.64	18.35	15.7	2.8	69	279	
MAZ-7210	65.9	165	111	25.1	7.19	24.2	19.97	3.98	10.40	8.15	1.19	81	247	
MAZ-12025	81.7	222	154	35.2	9.84	31.9	30.3	5.41	14.7	11	1.57	123	232	

La ecuación describiendo el proceso de cristalización fraccionada es la ecuación de fraccionamiento Rayleigh: C'_L = C_o. F^{(D1)}.

C_e = concentración en peso del elemento "i" en el fundido padre; C'_L = es la concentración en peso del elemento "i" en el fundido diferenciado. D = Coeficiente de partición global de la asociación mineral fraccionada durante la cristalización, Σ Χ . Kd^{S/L}, donde X es la proporción mineral que cristaliza a partir del magma padre, y Kdsⁿ es el coeficiente de partición sólido-líquido de la fase mineral para el elemento "i". X es obtenido a partir del cálculo normativo CIPW (dato en Tabla I).

 $F={
m fracción}$ de fundido producido luego de la cristalización fraccionada.

Los coeficientes de partición son para líquidos de composiciones basálticas y andesitas basálticas. "Todos los datos son a partir de [20, Table 4.1.). Kd(La) para la usando datos de [20, Tabla 4.1.). El dato Kd para ilmenita es a partir de [24]. Kd(Dy) para ilmenita es el resultado de un promedio entre los valores Kd(Er) y plagioclasa es el resultado de un promedio entre los valores Kd más bajos y más altos a partir de [21]. Kd(Zr) y Kd(Eu) para plagioclasa a partir de [22]. Kd(La) para el ortopiroxeno es a partir de [23]. Kd(Ho) para plagioclasa, ortopiroxeno y clinopiroxeno es el resultado de un promedio entre los valores de Kd(Er) y Kd(Dy)

Promedio usando las muestras: MAZ-12050, 7211. MAZ-7210 y 12025 son las jotunitas o composiciones observadas (ver discusión en el texto).

Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que las diferentes facies del macizo anortosítico de sierra de Maz evolucionaron por separación de grandes cantidades de plagioclasas de composición intermedia (plagioclasa An₄₇₋₅₄ en la facies a) que produjeron rocas con la composición de la facies a. La separación de minerales se produjo a partir de un magma padre de composición similar a las rocas de la facies b. Este proceso condujo a una diferenciación magmática tipo Fenner, produciendo un líquido diferenciado pobre en SiO₂, Al₂O₃, CaO y Na₂O y enriquecido en elementos mayores como Fe₂O₃, MgO, TiO₂, P₂O₅, y elementos traza (incluyendo tierras raras), el cual es representado por las rocas de la facies c.

El proceso natural de cristalización fraccionada desarrollado durante la cristalización del macizo anortosítico de sierra de Maz hace 1.070 Ma, ha sido comprobado por el modelo matemático usando la ecuación de fraccionamiento Rayleigh, mostrándose en este trabajo la interacción entre matemática, geoquímica y petrología de rocas ígneas plutónicas.

Agradecimientos

Un especial agradecimiento es realizado a mi familia (Marcela, Micaela, Melina, Nicolás) y mi madre que me han apoyado firmemente en este recorrido de vida. Agradezco a mis amigos y colegas que contribuyeron en diferentes aspectos de mi formación; Carlos, Bob, César, Edgardo, Julito, Carmen y José Manuel y mi Becario Doctoral Pablo que incentivó mis pensamientos durante el desarrollo de su Tesis Doctoral.

Referencias bibliográficas

- L.D. Ashwal. Anorthosites. Springer-Verlag, Berlin. 1993.
- [2] P.F. Hoffman. Science. 252, 1409 (1991).
- [3] C. Casquet, C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Galindo, J. Dahlquist, E.G. Baldo, J. Saavedra &

- J.M. González Casado. J. Geol. Soc., London. 162, 9 (2004).
- [4] C.W. Rapela, R.J. Pankhurst, C. Casquet, E. Baldo, C. Galindo, C.M. Fanning & J.A. Dahlquist. J. South Am. Earth Sci. En prensa (2009).
- [5] C. Casquet, R.J. Pankhurst, C.M. Fanning, E. Baldo, C. Galindo, C.W. Rapela, J.M. González-Casado & J.A. Dahlquist. Gondwana Res. 9, 524 (2006).
- [6] B.E. Owens & R.F. Dymek. Can. Mineral., 30, 163 (1992).
- [7] J. McLelland, L.D. Ashwal & L. Moore. Contrib. Mineral. Petrol., 116, 225 (1994).
- [8] S.J. Cotkin. Lithos, 40, 1 (1997).
- [9] E.C. Simmons & G.N. Hanson. Contrib. Mineral. Petrol. 66, 19 (1978).
- [10] L.D. Ashwal & K.E. Seifert. Geol. Soc. Am. Bull., 91, 105 (1980).
- [11] R.A. Wiebe. Nature, 286, 564 (1980).
- [12] M. Wilson. J. Geol. Soc., London. 150, 611 (1993).
- [13] H. Neumann, J. Mead & C.J. Vitaliano. Geochim. Cosmochim. Acta, 6, 90 (1954).
- [14] C.W. Rapela & D.M. Shaw. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1117 (1979).
- [15] J.A. Dahlquist, C. Galindo, R.J. Pankhurst, C.W. Rapela, P.H. Alasino, J. Saavedra & C.M. Fanning. Lithos, 95, 177 (2007).
- [16] G.N. Hanson. Earth Planet. Sci. Lett., 38, 26 (1978).
- [17] R. Kretz. Am. Mineral., 68, 277 (1983).
- [18] N. Nakamura. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 757 (1974).
- [19] W.V. Boynton. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdan. 1984.
- [20] H.R. Rollinson. Longman Scientific & Technical Editions. Singapore. 1993.
- [21] J.G. Arth. J. Res. U.S. Geol. Surv., 4, 41 (1976).
- [22] B. Villemant, H. Jaffrezic, J.L. Joron & M. Treuil. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1997 (1981).
- [23] A.J. Irving & F.A. Frey. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1201 (1984).
- [24] Y.D. Jang & H.R. Naslund. Chem. Geol., 23, 193 (2003).

Manuscrito recibido el 23 de marzo de 2009. Aceptado 30 de abril de 2009.

PULSACIONES DE ESTRELLAS ENANAS BLANCAS

Alejandro Hugo Córsico^{1, 2, 3}

¹Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas (UNLP), Paseo del Bosque S/N, La Plata, CP: 1900, Argentina; ²Instituto de Astrofísica La Plata (IALP), Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas (CONICET); ³Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET acorsico@fcaglp.unlp.edu.ar

Resumen

El estudio de la variabilidad estelar provocada por pulsaciones intrínsecas de las estrellas constituye actualmente uno de los pilares mas importantes sobre el cual se asienta la astrofísica estelar, particularmente en relación a la potencial utilidad de las pulsaciones estelares para inferir información acerca de la formación, estructura interna y estado evolutivo de las estrellas a través de la novedosa disciplina denominada astrosismología. En este artículo revisamos el estado actual del conocimiento de las pulsaciones estelares no-radiales (aquellas que no mantienen la simetría esférica) aplicadas al caso particular de las estrellas enanas blancas. Estos objetos representan el destino final de la mayoría de las estrellas que pueblan el Universo, y llevan codificada en sus interiores la historia evolutiva previa de estrellas que originalmente fueron como nuestro Sol. El objetivo primordial de la astrosismología de enanas blancas es precisamente descifrar esa información a través del estudio de sus pulsaciones.

Palabras clave: estrellas: evolución - estrellas: pulsaciones - estrellas: enanas blancas

Abstract

Pulsations of white dwarf stars. At present, the study of stellar variability due to intrinsic pulsations of stars constitutes one of the most fundamental pillars on which the building of stellar astrophysics rests on, particularly in connection with the potential usefulness of stellar pulsations to shed new light on the formation, structure, and evolutionary status of stars through the novel approach of asteroseismology. In this paper we review the present state of knowledge of non-radial stellar pulsations applied to the particular case of white-dwarf stars. These stars constitute the end of the live of most of stars populating the Universe. They contain in their interior a detailed record of the evolutionary history of progenitor stars like our Sun. The primary aim of white-dwarf asteroseismology is to precisely decoding this record through the study of their pulsations.

Key words: stars: evolution - stars: pulsations - stars: white dwarfs

1. Introducción

En la actualidad, las pulsaciones estelares no-radiales constituyen una herramienta muy valiosa para extraer información acerca de las propiedades y la estructura interna de las estrellas. A medida que las técnicas de observación han ido refinándose, una creciente variedad de objetos estelares se ha manifestado como pulsadores no-radiales. El caso mas extensivamente estudiado es nuestro Sol, que vibra en una gran cantidad de modos no-radiales, y cuya investigación ha revelado claves acerca de su estructura interna a través de la disciplina conocida como Heliosismología. También se ha establecido que diferentes clases de estrellas localizadas en diversos lugares del diagrama HR (Hertzprung-Russell), cubriendo diferentes etapas evolutivas, experimentan pulsaciones no-radiales; por ejemplo: las variables roAp, WR, σ Scuti, β Cephei, SPB, γ Doradus, EC 14026, PG1716, y las mas relevantes para este artículo, las enanas blancas variables: DAV, DBV, DOV y PNNV. El estudio de las

oscilaciones en tales estrellas variables, y la subsiguiente comparación con patrones de pulsación teóricos es ahora conocido como Astrosismología. Para una introducción general a este fascinante tópico se recomienda consultar [1], [2], [3], [4] y [5]. Desde el punto de vista de las observaciones (con la excepción obvia de nuestro Sol), las enanas blancas representan el tipo de estrellas pulsantes no-radiales mejor establecido y mas estudiado. Las enanas blancas constituyen el destino final más común para estrellas de masa baja e intermedia. Detalles acerca de su formación, estructura y evolución pueden ser encontrados en los trabajos de revisión [6], [7] y [8]. Durante su enfriamiento, estas estrellas atraviesan bandas de inestabilidad muy estrechas dentro de las cuales experimentan pulsaciones en la rama de los modos g (gravedad) no-radiales con períodos entre 100 y 5000 segundos y amplitudes hasta 0.3 magnitudes. A medida que las enanas blancas se enfrían, el principal constituyente de las capas externas (hidrógeno en las DAVs, helio en las DBVs, y carbono y oxígeno en las DOVs y PNNVs) se vuelve parcialmente ionizado. En el caso de las DAVs y DBVs, esto provoca la formación y desarrollo de una zona convectiva externa, en cuya base se originan las inestabilidades pulsacionales que luego dan lugar a las pulsaciones macroscópicas observadas. En el caso de las DOVs y PNNVs, la convección superficial no se desarrolla debido a las altas temperaturas, pero aún así las pulsaciones igualmente se excitan debido a la ionización parcial del carbono y el oxígeno. Esto da origen al borde azul (caliente) de las bandas de inestabilidad, donde las estrellas se tornan pulsantes. La razón física para la aparición de un borde rojo (frío), donde las estrellas pulsantes recuperan su carácter no-pulsante, es aún objeto de debate.

En los últimos años las enanas blancas se han vuelto objetos muy interesantes a los ojos de los investigadores para llevar a cabo estudios astrosismológicos. Su estructura interna muy simple permite modelarlas y predecir los espectros de pulsación teóricos con un alto grado de detalle y sofisticación. También, en algunos casos estas estrellas exhiben un espectro de períodos tan rico que pueden darnos información acerca de la masa estelar (por medio del espaciamiento medio de períodos), la composición química del núcleo (midiendo la tasa de cambio de períodos $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$), la masa de las envolturas externas de helio e hidrógeno (por medio de los apartamientos del espaciamiento uniforme de períodos y el atrapamiento de modos), la velocidad de rotación e intensidad del campo magnético (estudiando la estructura fina de los multipletes de frecuencias),

etc. Así, no es sorprendente que en las últimas tres décadas las estrellas DAVs, DBVs, DOVs y PNNVs hayan sido estudiadas en varias oportunidades a través de un arreglo de telescopios denominado "Whole Earth Telescope" (WET). Las observaciones del WET son de calidad sin precedentes, lo cual en algunos casos (ver, por ejemplo, [9], [10] y [11]) han permitido aplicar las potentes herramientas de la astrosismología mencionadas mas arriba. Para mas detalles acerca de la astrosismología de enanas blancas se remite al lector a los excelentes artículos de revisión [12] y [13].

Cerramos esta introducción mencionando el descubrimiento reciente de una nueva clase de enanas blancas, las denominadas enanas blancas DQ calientes ([14]). Esta nueva clase de enanas blancas está caracterizada por atmósferas ricas en carbono, en algunos casos incluyendo considerables abundancias de helio. Estas estrellas se ubican en una región bien delimitada en temperatura efectiva, entre 18000 y 23000 K. [15] han propuesto el primer escenario plausible para el origen de estas estrellas. El interés por esta nueva clase de estrellas se ha visto recientemente realzado por el descubrimiento de la primer enana blanca DQ pulsante ([16]), y posteriormente por el anuncio del descubrimiento de dos pulsantes mas por parte de [17].

2. Breve descripción de las pulsaciones estelares en modos *g* no-radiales

Los modos g no-radiales son una a subclase de modos esferoidales cuya principal fuerza de restitución es la gravedad. Estos modos están caracterizados por bajas frecuencias de oscilación (períodos largos) y por desplazamientos del fluido estelar esencialmente en la dirección horizontal. Para una estrella esféricamente simétrica, y en la aproximación lineal (pequeños desplazamientos), un modo g puede ser representado como una onda estacionaria de la forma $f^{'}_{k,{\bf l},n}(r,\theta,\varphi)=g^{'}_{k,{\bf l},m}(r)~Y^{m}_{\bf l}(\theta,\varphi)\exp(i\sigma_{k,{\bf l},m}{\bf t}),$ donde el símbolo " $\,'$ " indica una pequeña perturbación Euleriana de una dada cantidad física f (como la presión). Por otra parte, $Y_1^m(\theta, \varphi)$ son los correspondientes armónicos esféricos. Físicamente, l es el número de líneas nodales en la superficie estelar y m es el número de tales líneas en longitud. En ausencia de cualquier agente físico capaz de destruir la simetría esférica (tal como un campo magnético o rotación), las auto-frecuencias $\sigma_{k,\mathbf{l},m}$ son dependientes de l pero son (2l+1) veces degeneradas en m. Finalmente, $g'_{k,l,m}(r)$ es la parte radial de las auto-funciones, las cuales para modelos realistas deben ser calculadas numéricamente junto con $\sigma_{k,l,m}$ (el único caso con solución analítica es la esfera homogénea compresible). El

índice k (conocido como el orden radial del modo) representa, en modelos estelares simples (como los modelos de estrellas enanas blancas), el número de superficies esféricas nodales en la componente radial de las auto-funciones. Para modos g, cuanto mayor es el valor de k, mayor es el valor del período. En modelos estelares con núcleos muy densos en comparación con las envolturas, la asignación del valor k para cada modo de pulsación no es trivial. Para una descripción detallada de las oscilaciones estelares no-radiales, se recomienda el libro de texto [2].

3. Enanas blancas variables DAV o ZZ Ceti

3.1. Introducción

Desde que se detectaron variaciones fotométricas en la enana blanca HL Tau 76 ([18]), los astrónomos han estado observando pulsaciones multimodales en un número creciente de estos objetos. De particular interés son las enanas blancas variables caracterizadas por atmósferas ricas en hidrógeno. Estas estrellas variables, conocidas como estrellas ZZ Ceti o DAV, constituyen el grupo mas numeroso entre los pulsadores degenerados. En particular, las estrellas ZZ Ceti se encuentran en un delgado intervalo de temperaturas efectivas (12500 K
 $\leq T_{\rm eff} \leq$ 10700 K. Sus variaciones de brillo, que alcanzan como mucho 0.30 mag, son interpretadas como modos g (gravedad) no-radiales de bajo grado armónico (1 = 2)y bajo e intermedio orden radial k (el número de ceros en la auto-función radial), con períodos entre 100 y 1200 segundos. Los modos radiales, aunque han sido encontrados inestables en algunos estudios teóricos (ver, por ejemplo, [19]), han sido descartados como la causa de la variabilidad en estas estrellas, dado que los períodos involucrados son mas cortos que 10 segundos. Observacionalmente estas señales de alta frecuencia no han sido detectadas hasta el momento. Con respecto al mecanismo que excita las pulsaciones, el mecanismo k actuando en la zona de ionización parcial del hidrógeno en las envolturas de las DAs es tradicionalmente aceptado ([20], [21]). Sin embargo, [22] propuso el mecanismo denominado "convective driving" como responsable de la inestabilidad en las estrellas DAVs (ver también [23]). Aunque ambos mecanismos predicen aceptablemente bien la temperatura efectiva del borde azul (caliente) de la banda de inestabilidad de las ZZ Ceti, ninguno de los dos mecanismos es capaz de predecir el borde rojo observado, donde las pulsaciones de las DA parecen cesar abruptamente, de acuerdo a [24].

3.2. Observaciones de DAVs

Un parámetro de gran importancia en el estudio de las enanas blancas es la masa media de estas estrellas. Recientemente, [25] determinaron las masas para 7167 enanas blancas DA y 507 enanas blancas DB clasificadas como estrellas aisladas y no magnéticas en la Data Release 4 del Sloan Digital Sky Survey (SDSS). La masa media para las enanas blancas DA mas calientes que $T_{\text{eff}} = 12000 \text{K}$ es $M_* = 0.593 \pm 0.016 M_{\odot}$. Para las $15\overline{0}$ enanas blancas DB mas calientes que $T_{
m eff}$ = 16000 K, encuentran M_* = 0.711 ± 0.009 M_{\odot} . Aparentemente, la masa media de las DBs es significa-tivamente mas grande que la de las DAs. [25] también reportan el hallazgo de la enana blanca mas masiva jamás encontrada, con $M_* = 1.33 M_{\odot}$, un valor muy próximo a la masa límite de Chandrasekhar. Las masas de las DAVs determinadas a través de la astrosismología están en acuerdo con las determinaciones espectroscópicas de [25].

Un importante problema observacional vinculado a las DAVs es la cuestión de la pureza de la banda de inestabilidad, esto es, si todas las DA ubicadas en la banda de inestabilidad son efectivamente variables o existen estrellas constantes en la región. Este problema es de particular relevancia porque si efectivamente la banda de inestabilidad es pura, esto significa que todas las enanas blancas DA deben pasar necesariamente por una etapa de inestabilidad pulsacional. Esto implica que cualquier información inferida a través de la astrosismología acerca de la estructura interna de las DAVs es también válida para las DAs no pulsantes. La investigación de la pureza de la banda de inestabilidad claramente depende de la sensibilidad a la amplitud observada. Esto es, en una búsqueda de pulsaciones, una dada estrella puede estar pulsando con amplitudes por debajo del límite de detección de los telescopios utilizados, y de esta manera esta estrella puede aparecer como no variable. Por otra parte, otro factor importante es la precisión de la determinación de la temperatura efectiva y gravedad. Con espectros caracterizados por alta relación señal/ruido (S/N), [26], [27], [28] y [29] han encontrado una banda de inestabilidad pura considerando las DAVs brillantes. Por otra parte, hay cerca de 20 estrellas para las cuales no se detectan pulsaciones dentro de la misma banda de inestabilidad si uno usa determinaciones menos precisas de los parámetros superficiales caracterizando las DAs mas débiles del SDSS ([30] y [31]). Por otra parte, [32] han encontrado variabilidad de baja amplitud en dos estrellas reportadas anteriormente como no-variables. Al momento de la publicación del artículo de revisión de [12], la evidencia sugiere que la banda de inestabilidad de las DAVs es *pura*.

Finalmente mencionaremos que en la actualidad se conoce un gran número de estrellas DAV, un hecho que las convierte en estrellas pulsantes muy atractivas desde el punto de vista astrosismológico. En efecto, hasta la fecha (principios de 2009) se conocen alrededor de 143 DAVs, de las cuales 83 fueron descubiertas en el relevamiento denominado Sloan Digital Sky Survey (SDSS) desde el año 2004 ([12]). Este número de objetos es adecuado para comenzar un estudio serio de las propiedades de grupo de estas variables.

3.3. Modelos de estrellas DAVs y estudios astrosismológicos

Los primeros modelos disponibles para astrosismología de enanas blancas DA fueron presentados por [33]. Un amplio espacio de parámetros fue explorado en dicho estudio, y durante mucho tiempo (desde principio de los años '80) este set de modelos constituyó el "estado del arte" en el área. Las propiedades pulsacionales de estos modelos fueron extensivamente estudiadas en los trabajos de [34], [35] y [36]. Algunos aspectos negativos de estos modelos son: (1) los modelos fueron construidos con una ecuación de estado y opacidades antiguas; (2) los modelos poseen un núcleo de C puro, contrariamente a lo que indica la evolución estelar, que predice una mezcla de C y O; (3) el número de capas en que se dividen los modelos es muy bajo (del orden de 300), de manera que para calcular pulsaciones y resolver las auto-funciones (que son fuertemente oscilantes) era necesario utilizar algún esquema de interpolación; (4) las interfaces químicas de C/He y He/ H de estos modelos están crudamente modeladas bajo la hipótesis (errónea) de equilibrio difusivo junto con la simplificación de elemento traza ("trace element approximation"), un tratamiento que involucra un cambio abrupto en la pendiente de los perfiles químicos dentro de las interfaces, introduciendo irregularidades exageradas en el espaciamiento de períodos (esto es, excesivo atrapamiento de modos o "mode trapping"). Estos modelos fueron empleados para inferencias astrosismológicas en las estrellas ZZ Ceti denominadas G226-29 ([37]) y GD 165 ([38], [39]).

Los modelos presentados por [40] constituyeron una mejora sustancial en el área. Estos modelos están construidos con núcleos de C-O en proporciones variables, una ecuación de estado moderna y opacidades actualizadas (OPAL). Las interfaces químicas C-O/He y He/H de estos modelos están mejor modeladas, aunque aún poseen

un importante cambio de pendiente en la forma de los perfiles. Tal vez la simplificación mas seria de estos modelos es la forma de "rampa", muy poco realista, de los perfiles químicos de C-O en el núcleo. Estos modelos fueron empleados para realizar astrosismología de las DAVs G29-38 ([41]), G117-B15A y R548 ([42]), GD 165 y L19-2 ([43]), y G185-32 ([44]).

El siguiente paso en el mejoramiento del modelado de las DAVs fue dado por [45] y [46], quienes emplearon modelos evolutivos con interfaces de composición química (He/H) modelados con difusión microscópica dependiente del tiempo ([47]), y perfiles químicos del núcleo extraídos de [48], apropiadamente escalados de acuerdo al valor de la masa estelar. El empleo de interfaces químicas suaves, modeladas con un esquema de difusión dependiente del tiempo, reveló que es muy inapropiado utilizar la aproximación de equilibrio difusivo en el marco de la aproximación "trace element". El aspecto negativo de estos modelos es que no se calculó la evolución previa, sino que el punto de partida en la evolución fueron modelos artificiales a altas temperaturas. Con esta grilla de modelos se realizó un estudio astrosismológico detallado de la estrella G117-B15A ([49]).

Recientemente, [50] han llevado a cabo un estudio astrosismológico de estrellas DAV usando modelos similares a los de [40], pero con un tratamiento simplificado de la estructura química del núcleo, fijando las abundancias centrales en 50% de C y 50% de O. Las interfaces químicas He/H fueron modeladas parametrizando perfiles químicos realistas calculados mediante un tratamiento de la difusión química dependiente del tiempo ([51]). Se realizó un estudio astrosismológico de varias DAVs "clásicas", y también de un número de DAVs descubiertas en el SDSS. Casi simultáneamente al trabajo de [50], [52] han realizado un nuevo estudio astrosismológico de estrellas ZZ Ceti, empleando modelos de enanas blancas DA muy similares a los de [50], pero con perfiles químicos del núcleo de acuerdo a [48]. Con esta grilla de modelos se realizó un estudio astrosismológico de G117-B15A y R548.

Finalmente, mencionaremos brevemente el estudio preliminar de [53] sobre la estrella GD 165. Estos autores han empleado una grilla de modelos estáticos (en oposición a los modelos evolutivos), en los que se asume una relación aproximada entre la luminosidad y la masa integrada, $L(r)\alpha M(r)$, para estimar el perfil de luminosidad. Notemos que en modelos evolutivos el perfil de luminosidad es el resultado de la resolución autoconsistente de las ecuaciones de estructura y evolución estelar. Otra aproximación

utilizada en la construcción de estos modelos es la suposición de un núcleo de C puro. En cierto sentido, estos modelos son aún mas pobres que los antiguos modelos de [33].

Un resumen de las inferencias astrosismológicas de estrellas ZZ Ceti realizadas hasta la fecha es presentado en la Tabla 7 de [13]. Como resulta evidente de lo dicho en los párrafos anteriores, no existe ningún estudio astrosismológico de enanas blancas DAV basado en modelos completamente evolutivos (generados desde la ZAMS) y construidos con tratamientos consistentes de los perfiles espaciales de las interfaces químicas en la envoltura y en el núcleo estelar. El correcto modelado de estas zonas es crucial en la definición de las propiedades de "mode trapping" de los modelos, un aspecto de gran relevancia en la astrosismología de enanas blancas (ver [34], [35], [36], [40] y [54]).

Cabe mencionar que los únicos modelos de enanas blancas DA calculados consistentemente desde la ZAMS hasta la etapa de enana blanca que han sido utilizados en estudios pulsacionales, son aquellos presentados en [51], [54], [55], y [56]. En estos modelos los perfiles químicos del núcleo son el resultado de la evolución completa y consistente del progenitor. Los cálculos fueron realizados con una ecuación de estado y opacidades actualizadas, y difusión química dependiente del tiempo. Si bien estos modelos fueron empleados para estudiar fenómenos tales como el "mode trapping" y los efectos de la cristalización, no fueron explotados para estudios astrosismológicos, debido a que sólo se calcularon dos secuencias, una con $M_* = 0.563 M_{\odot}$, y otra con $M_* = 0.94 M_{\odot}$

4. Enanas blancas variables DBV o V777 Her

4.1. Introducción

Las estrellas variables V777 Her, comúnmente conocidas como estrellas DBV, son enanas blancas variables en modos g (gravedad) con períodos entre 100 y 1000 segundos, caracterizadas por atmósferas ricas en Helio (tipo espectral DB) y temperaturas efectivas intermedias ($T_{\rm eff} \sim$ 25000 K). La naturaleza pulsante de estas estrellas fue predicha hace casi tres décadas en base a consideraciones teóricas por [57], y fue confirmada a través de observaciones poco después por [58]. Desde entonces, muchos esfuerzos han sido dedicados a estudiar estas estrellas. En particular, la estrella multiperiódica GD 358, el miembro mas estudiado de esta clase de variables, ha sido el foco de numerosas investigaciones dedicadas a inferir su estructura interna y evolución, inicialmente por medio de procedimientos astrosismológicos no automatizados ([10]) y mas tarde empleando técnicas astrosismológicas objetivas (ver, por ejemplo, [58] y [59]). En particular, [58] –ver también [59]– han aplicado algoritmos genéticos para fijar cotas sobre la reacción $^{12}{\rm C}(\alpha,\gamma)^{16}{\rm O}$ a partir de inferencias de la abundancia central de oxígeno en GD 358.

Con respecto a la excitación de modos, de manera análoga al caso de las DAVs, las pulsaciones en estrellas DBVs son atribuidas a la ionización parcial del elemento químico mayoritario de la atmósfera estelar, en este caso el helio. Actualmente se acepta que el mecanismo κ actuando en la región de ionización parcial del helio es responsable para la excitación de las pulsaciones ([21], [10], [60], [61]), aunque el mecanismo de "convective driving" propuesto originalmente por [23] para explicar las pulsaciones en las DAVs también tendría un rol importante en la desestabilización de modos en las DBVs.

4.2. Observaciones

Como mencionamos, el reciente estudio de [25] indica una masa media de las DBs de M_{\star} = $0.711 \pm 0.009 M_{\odot}$, bastante mayor que la de las DAs. Con respecto a la pureza de la banda de inestabilidad de las DBVs, un problema adicional, además de la calidad de los espectros (que influye en la determinación de la temperatura efectiva y gravedad), y del umbral de detectabilidad de los instrumentos (la cual decide si una estrella es pulsante o no), es la presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno en las atmósferas de He de estas estrellas, lo cual tiene una fuerte influencia en la determinación de la temperatura efectiva y gravedad de las DBs ([62], [63]). Aparentemente la banda de inestabilidad es pura, pero antes de arribar a una conclusión definitiva hay que explorar mas profundamente el efecto de estos tres factores mencionados.

El número de estrellas DBV conocidas hasta la fecha es mucho menor al de las DAVs. Antes del advenimiento del SDSS se conocían sólo ocho estrellas DBVs ([62]). Recientemente, [64] han anunciado el descubrimiento de 9 DBVs pertenecientes al SDSS, llevando el número total de DBVs conocidas a 17. Este número sigue siendo muy bajo para intentar el estudio de las propiedades de grupo de esta clase de pulsantes.

4.3. Modelos de de estrellas DBVs

Como en el caso de las enanas blancas DA, los primeros modelos de enanas blancas DB utilizados masivamente por los investigadores en estudios pulsacionales fueron los presentados por [33]. Estos modelos adolecen de los mismos defectos que los modelos de enanas blancas DA que

fueron descriptos antes, por lo que no abundaremos en detalles acerca de los mismos. En vez de describir las diferentes generaciones de modelos estelares para enanas blancas DB presentados hasta el momento, tal como hicimos en el caso de las DAs, aquí nos enfocaremos en el set de modelos presentados en el estudio de [65]. El principal propósito de ese trabajo fue estudiar la estructura y evolución de estas estrellas de manera consistente con las predicciones de la difusión de elementos químicos dependiente del tiempo. Se estudiaron modelos con masas en el rango 0.60-0.85 M_{\odot} y envolturas de He con masas desde 10^{-2} a 10^{-4} M_* . En este trabajo se concluyó que, dependiendo de la masa estelar, si los progenitores de las DBs se forman con un contenido de He menor que $10^{-3} M_{*}$, es esperable una configuración de capa simple ("single-layered configuration") durante la banda de inestabilidad de las DBVs. Para contenidos de helio mayores, la envoltura tendrá una estructura en doble capa ("double-layered configuration"). En el trabajo se pone de manifiesto la capacidad de la astrosismología para distinguir entre las dos posibilidades a través de los patrones pulsacionales de las DBVs. Estos modelos han sido empleados en [66] para estudiar la dependencia de las tasas de cambio de períodos de estrellas DBVs con la intensidad de la emisión de neutrinos.

Finalmente, mencionamos brevemente recientes cálculos de enanas blancas DB que descienden de los modelos evolutivos de estrellas PG1159 computados por [67] (ver mas abajo). Estos modelos han sido empleados en cálculos de estabilidad pulsacional para diferentes eficiencias convectivas en [61] con el fin de revisar la localización exacta del borde caliente de la banda de inestabilidad de estas estrellas en el diagrama HR.

5. Pre-enanas blancas variables DOV o GW Vir (estrellas PG1159 pulsantes)

5.1. Introducción

Las estrellas pulsantes PG1159 –denominadas así a partir del prototipo de la clase spectral y la clase de variables: PG 1159-035 o GW Virson estrellas post-Asymptotic Giant Branch (AGB) deficientes en Hidrógeno, muy calientes, con envolturas superficiales ricas en He (\sim 30-85%), C (\sim 15-60%) y O (\sim 2-20%) ([68]) que exhiben variaciones multi-periódicas de luminosidad debidas a modos g de bajo grado armónico (I = 2), y orden radial alto (k = 20), con períodos en el rango 300-6000 segundos. Algunas estrellas GW Vir están aún inmersas en una nebulosa planetaria; ellas son llamadas comúnmente PNNVs

(Planetary Nebula Nucleus Variable). Las estrellas PNNV están caracterizadas por luminosidades mucho mas altas que las estrellas GW Vir stars "desnudas" (aquellas sin nebulosa). Las estrellas GW Vir son particularmente importantes para inferir propiedades fundamentales de las estrellas pre-enanas blancas en general, tales como la masa estelar, y la estratificación en composición química ([69], [70]). Por otra parte, recientemente [71] demostraron que las estrellas PG1159 pulsantes constituyen herramientas valiosas para estudiar la ocurrencia de episodios de mezcla extra en sus estrellas progenitoras. Las estrellas PG 1159 constituyen la conexión evolutiva entre las estrellas post-AGB y la mayoría de las enanas blancas deficientes en hidrógeno. Se piensa que estas estrellas son el resultado de un episodio "born again" provocado ya sea por un pulso térmico muy tardío (VLTP) que ocurre en una enana blanca caliente poco después de que la combustión del hidrógeno ha cesado (ver [72], [73], y mas recientemente [74]), o bien un pulso térmico tardío (LTP) que se desarrolla durante la evolución post-AGB cuando la combustión del hidrógeno aún está activa (ver [75] por referencias). Durante un episodio VLTP, la mayor parte del hidrógeno de la envoltura es quemada en la zona de convección del flash de helio, mientras que en un LTP la composición deficiente en hidrógeno es el resultado de un episodio de dilución. En ambos casos, la estrella retorna rápidamente a la AGB y finalmente evoluciona al dominio de altas temperaturas efectivas como un objeto deficiente en hidrógeno y con combustión de helio en capa en forma estacionaria.

5.2. Observaciones

Existen numerosos trabajos en la literatura que tratan aspectos observacionales de estrellas PG1159. En particular, podemos citar el excelente artículo de revisión de [68] el cual resume numerosas investigaciones espectroscópicas y también aspectos teóricos acerca de la formación de estas estrellas.

Con respecto a las PG1159 pulsantes, existen actualmente 18 estrellas conocidas. Este conjunto incluye estrellas rodeadas de nebulosas planetarias (las PNNVs) así como también estrellas PG1159 que carecen de nebulosa. También se incluyen las denominadas PG1159 híbridas (que contienen hidrógeno en la superficie). La lista completa de estrellas PG1159 pulsantes incluyendo parámetros superficiales y rangos de periodos es presentada en la Tabla 3 de [13]. Al menos cinco de estas estrellas (RXJ 2117.1+3412, PG1159-035, PG1707+427, PG2131+066, y PG0122+200) han sido observadas intensiva-

mente utilizando el WET, por lo cual poseen datos de gran calidad y son objetivos ideales para estudios astrosismológicos.

5.3. Modelos evolutivos de estrellas PG1159

Existe en la literatura una gran variedad y cantidad de modelos de estrellas deficientes en H empleados en el pasado para estudios astrosismológicos de estrellas PG1159 pulsantes. Sin embargo, aquí sólo describiremos brevemente aquellos presentados por [67], dado que son los únicos hasta la fecha en los que se ha tenido en cuenta la historia evolutiva completa. Además, son el único set de secuencias evolutivas de modelos PG1159 que comprende un amplio rango de masas estelares, algo que los hace verdaderamente adecuados para estudios astrosismológicos. Estos autores calcularon la evolución completa de secuencias de modelos con masas iniciales sobre la ZAMS en el rango 1 - 3.75 M_{\odot} . Todas las secuencias post- AGB fueron calculadas utilizando el código de evolución estelar LPCODE (ver [74]). Las secuencias fueron seguidas a través de un VLTP y el episodio "born again" resultante que da lugar a la composición química superficial característica de las estrellas PG1159, esto es, con atmósferas deficientes en hidrógeno y ricas en helio, carbono y oxígeno. Las masas de los remanentes son 0.530, 0.542, 0.556, 0.565, 0.589, $0.609, 0.664, y 0.741 M_{\odot}$. Recomendamos al lector interesado consultar el artículo de [67] para mas detalles. Un resultado por demás interesante (entre muchos otros) de este trabajo es la nueva determinación de masas espectroscópicas de estrellas PG1159. La masa promedio obtenida por estos autores es de $0.573 M_{\odot}$, $0.044 M_{\odot}$ mas baja que el valor previamente aceptado.

5.4. Excitación de las pulsaciones

Un problema de larga data asociado con las estrellas PG 1159 pulsantes está relacionado al mecanismo de excitación de las pulsaciones. El trabajo pionero de [76] fue exitoso al encontrar el agente desestabilizador correcto, esto es, el mecanismo κ asociado con la zona de ionización parcial del carbono y/o oxígeno en la envoltura de los modelos. Sin embargo, sus modelos requerían que la región de excitación fuera muy pobre en helio para ser capaz de excitar las pulsaciones; aún muy bajas cantidades de helio podían debilitar o completamente eliminar el efecto desestabilizante del carbono y el oxígeno (efecto denominado "envenenamiento del helio"). Este último requerimiento condujo a los investigadores a la conjetura de que debería existir un gradiente de composición química para hacer compatibles la región de excitación carente de helio con la composición fotosférica rica en helio. Incluso cálculos detallados modernos aún revelan la necesidad de un gradiente composicional en las envolturas de los modelos ([77], [78]). La presencia de un gradiente de composición química es difícil de explicar en vistas de que las estrellas PG 1159 están aún experimentando pérdidas de masa ($dM/dt \sim 10^{-8.1}~M_{\odot}~\rm yr^{-1}$ en PG 1159-035; [79]), un hecho que impide la acción del asentamiento gravitacional del carbono y el oxígeno, y en vez de esto, tiende a homogeneizar la envoltura de las enanas blancas calientes ([80]).

Claramente en oposición con la hipótesis de un gradiente de composición en las envolturas de las estrellas PG1159, los cálculos de [81], [82] y [83] -basados en las modernas opacidades OPAL- demostraron que pulsaciones en modos g en el rango de temperaturas efectivas y períodos correctos pueden ser excitadas fácilmente en modelos de estrellas PG1159 que tienen una composición química uniforme de la envoltura. En particular, [83] encuentran que la presencia de estrellas PG1159 no-variables entre las variables GW Vir puede explicarse debido a las altas abundancias superficiales de helio que caracterizan a las estrellas no-variables, un factor que eliminaría la capacidad de excitar modos de pulsación. Otro reciente estudio de pulsaciones tipo GW Vir es aquel de [84], el cual está basado en una secuencia evolutiva que comienza en la secuencia principal de edad cero (ZAMS) y evoluciona a través de la fase de pulsos térmicos y VLTP ([74]). Estos autores no encuentran la necesidad de invocar gradientes de composición en las envolturas de las estrellas PG1159 para promover inestabilidades.

Los estudios mencionados han sido muy importantes, pero adolecen de un gran defecto: la mayoría de ellos están basados en modelos muy simples de estrellas PG1159. En efecto, los estudios más antiguos empleaban modelos de envolturas estáticas y opacidades obsoletas. Aún los trabajos mas modernos, aunque basados en opacidades actualizadas (OPAL), todavía usan una serie de modelos de envolturas estáticas que no representan una secuencia evolutiva real, o bien emplean cálculos evolutivos basados en descripciones simplificadas de la evolución de los progenitores. La única excepción es el trabajo de [84], que emplea modelos de equilibrio que han sido evolucionados a través de las etapas de la AGB y el born again, comenzando de un modelo de estrella de $2.7\,M_{\odot}$ en la ZAMS. [84] analizaron cuatro secuencias de modelos, con 0.530, 0.55, 0.589 y $0.64 M_{\odot}$, siendo la secuencia de $0.589 M_{\odot}$ derivada directamente de los cálculos evolutivos de [74]. Las restantes secuencias fueron creadas a

partir de la de $0.589 M_{\odot}$ cambiando artificialmente la masa estelar poco después del final del episodio del born-again.

El reciente trabajo de [85] constituye el estudio de estabilidad pulsacional de estrellas GW Vir mas completo y detallado realizado hasta el presente. Específicamente, [85] han realizado cálculos no-adiabáticos en modelos evolutivos de estrellas PG1159 con masas estelares entre 0.530 y 0.741 M_{\odot} . Para cada secuencia de modelos, [67] calcularon las etapas evolutivas completas de los progenitores de las estrellas PG1159, partiendo de la ZAMS. La evolución fue calculada a través de la fase de pulsos térmicos en la AGB y la etapa "born again" (VLTP) hasta el dominio de las estrellas PG1159. El empleo de tales modelos evolutivos detallados constituye una mejora sustancial sobre estudios previos con respecto al modelado estelar. Numerosas investigaciones previas de estrellas PG1159 pulsantes han sido realizadas sobre la base de modelos estelares artificiales. A pesar de que la mayor parte de la excitación y estabilización de las pulsaciones ocurren en las envolturas de las estrellas PG1159, el empleo de tales configuraciones estelares simplificadas parece no estar bien justificado en el caso de estas estrellas, contrariamente a lo que sucede con las enanas blancas, para las cuales la estructura termo-mecánica se ha relajado a su configuración correcta mucho antes de que la inestabilidad pulsacional es alcanzada (etapas de DBVs o DAVs). El principal objetivo del estudio de [85] ha sido evaluar hasta qué punto las conclusiones arribadas en los estudios previos sobre las estrellas PG1159 cambian o permanecen invariables cuando se emplean configuraciones estelares realistas. El estudio de [85] confirma los siguientes resultados, ya conocidos a partir de estudios previos:

- Modos g en modelos PG 1159 son excitados por el mecanismo κ debido a la ionización parcial del carbono y oxigeno. No son necesarios gradientes de abundancia química entre la zona de excitación de modos y la superficie estelar para excitar modos g en los rangos correctos de temperatura efectiva y período.
- Existe un dominio de inestabilidad bien definido con un borde azul (caliente) que es fuertemente dependiente de la masa estelar.
- Diferentes abundancias superficiales de helio llevan a diferencias apreciables en la localización exacta del borde azul del dominio de inestabilidad.
- El dominio de inestabilidad se divide en dos regiones separadas, una de ellas a altas luminosidades caracterizada por períodos largos, y la otra a bajas luminosidades, correspondiente a períodos cortos.

- Todas las estrellas PG1159 pulsantes caen en el dominio de inestabilidad teórico en el diagrama $\log(T_{\rm eff})$ $\log g$.
- Existe un buen acuerdo entre el espectro de períodos observado en estrellas GW Vir y los rangos teóricos de períodos inestables.
- Los periodos de pulsación de los modos excitados decrecen con luminosidades decrecientes (gravedad creciente), en línea con la tendencia observacional.

Entre los nuevos hallazgos del estudio de [85], se pueden mencionar:

- Existe un borde rojo (frío) del dominio de inestabilidad en el régimen de alta luminosidad (baja gravedad). Este borde rojo es dependiente de la masa estelar.
- El borde del dominio de inestabilidad en el plano log $T_{\mbox{\tiny eff}}$ log P a altas luminosidades está muy bien delineado.
- La estrella pulsante Longmore 4 está localizada en el borde rojo de la banda de inestabilidad a altas luminosidades, un hecho que podría estar reflejando el comportamiento sorprendente observado en el tipo espectral de esta estrella ([86]).
- Algunas estrellas PG1159 no-variables que ocupan la banda de inestabilidad tienen abundancias estandard de helio y entonces su presencia entre las pulsantes no puede ser explicada por el argumento de [83].
- La naturaleza pulsante y también el rango de períodos observados en PG 1153-035 el prototipo de la clase GW Vir– son naturalmente explicados por modelos pulsacionalmente inestables con masas estelares de $\sim 0.53-0.54~M_{\odot}$.

5.5. Inferencias astrosismológicas RXJ 2117.1+3412, PG 0122+200, PG 1159-035, PG 2131+066, PG 1707+427

En años recientes, un esfuerzo observacional considerable ha sido invertido en el estudio de estrellas PG1159 pulsantes. Particularmente notables son los trabajos de [87] sobre PG2131+066, [88] sobre RXJ 2117.1+3412, [89] sobre PG 1707+427, [90] sobre PG0122+200, y [91] sobre PG1159-035. Estas estrellas han sido monitoreadas a través de observaciones a largo plazo llevadas a cabo con el WET ([92]). Por el lado teórico, recientes progresos importantes en el modelado numérico de estrellas PG1159 ([67], [74], [93]) han allanado el camino para inferencias astrosismológicas sin precedentes para las estrellas mencionadas ([70], [94], [95], [96] y [97]. En estos estudios astrosismológicos se han empleado tres diferentes métodos para la determinación de la masa estelar y se han comparado los resultados entre sí y también con las determina-

ciones espectroscópicas de [67]. Por primera vez se ha empleado el mismo set de modelos evolutivos de estrellas PG1159 tanto para la determinación de las masas espectroscópicas como así también para los cálculos pulsacionales involucrados en la determinación astrosismológica de las masas. Un resumen compacto de las masas astrosismológicas obtenidas en esa serie de estudios es presentado en la Tabla 1 de [97]. El primer método empleado consiste en la comparación del espaciamiento observado de períodos con el espaciamiento teórico asintótico de períodos. Este método es poco costoso ya que no involucra cálculos detallados de períodos, y ha sido ampliamente usado en el pasado en la mayoría de los estudios astrosismológicos previos de estrellas PG1159. Los aspectos negativos de este método son que las predicciones asintóticas son válidas para modos con órdenes radiales muy altos, algo que no siempre se cumple en las estrellas observadas, y por otro lado, estas predicciones son formalmente válidas para estrellas químicamente homogéneas. Las estrellas PG1159 reales violan esta condición, ya que poseen una estructura química caracterizada por fuertes gradientes de composición. Como resultado, el método solo tiene validez en algunos casos y en forma aproximada. Frecuentemente las masas inferidas con este método están sobreestimadas. El segundo método empleado es la comparación del espaciamiento observado con el promedio de los espaciamientos de períodos calculados, siendo el promedio tomado en el rango observado de períodos. Este esquema es mas costoso computacionalmente, dado que involucra el cálculo de períodos adiabáticos de pulsación muy precisos, pero es mas realista que el anterior y conduce a resultados mas acertados para los valores de la masa estelar. Los dos métodos mencionados hacen uso de una restricción externa, esto es, la temperatura efectiva de la estrella obtenida a través de la espectroscopía. El tercer método consiste en la comparación entre los períodos observados y los períodos teóricos. En este esquema se busca obtener un modelo teórico cuyos períodos sean lo mas parecido posibles a los observados. Dicho modelo se denomina "modelo astrosismológico". Obviamente, en caso de obtener este modelo, es posible derivar la masa astrosismológica, la temperatura efectiva, el radio, la luminosidad, la gravedad superficial, etc. incluso una distancia astrosismológica para la estrella bajo consideración. Este método no hace uso de ninguna restricción externa; dicho de otro modo, "los modos de pulsación hablan por si mismos". Sin embargo, no siempre es posible arribar a una única solución astrosismológica, dado que

en ocasiones uno encuentra varios modelos astrosismológicos igualmente válidos.

A continuación resumimos las principales conclusiones de esta serie de estudios:

- En la actualidad, los modelos evolutivos de estrellas PG1159 de [67] son los únicos adecuados para astrosismología de estrellas PG1159 variables, en particular estrellas localizadas en el régimen de baja gravedad y alta luminosidad antes de alcanzar la temperatura efectiva máxima.
- Los ajustes detallados de períodos individuales proporcionan masas algo diferentes que los análisis basados en el espaciamiento asintótico de períodos, pero en muy buen acuerdo con los valores de las masas derivadas del promedio de los espaciamientos de periodos calculados. De esta manera, este último método es una manera muy apropiada para estimar la masa estelar.
- Para la mayoría de las estrellas PG 1159 pulsantes bien observadas (RXJ 2117.1+3412, PG 0122+200, PG 1159-035, PG 2131+066, PG 1707+427) es posible encontrar un modelo estelar (el modelo astrosismológico) con masa y temperatura efectiva cercanas a las inferencias espectroscópicas con una alta precisión interna. El siguiente paso es investigar si los modelos astrosismológicos pueden proveer masas mas exactas que la espectroscopia. La dispersión en las masas derivadas a través de los diferentes métodos astrosismológicos sugiere que este puede no ser el caso. En efecto, cuando todos los métodos son usados, la incerteza en la determinación de la masa es de $\sim 0.05 M_{\odot}$, comparable a la incerteza de la espectroscopia (~ 0.05 -0.1 M_{\odot} . Sin embargo, vale la pena notar que, cuando los resultados basados en el espaciamiento asintótico de períodos no son tenidos en cuenta, la dispersión en las masas derivadas es de sólo $\sim 0.02 M_{\odot}$.

5.6. Tasa de cambio de períodos de PG 1159-035

Recientemente, [11] han medido la tasa de cambio de períodos (dP/dt) para un gran número de modos presentes en la estrella PG1159-035. Los resultados demuestran que algunos valores de dP/dt son positivos (períodos crecientes con el tiempo) y otros son negativos (períodos decrecientes con el tiempo), en contraposición a las predicciones del modelo astrosismológico para PG1159-035 obtenido por [96], que sugieren que todos los valores deben ser positivos. Además, las magnitudes medidas por [11] son 10 veces mas grandes que lo esperado a partir de los modelos teóricos de [96]. Este dilema fue resuelto por el estudio de [97], quienes propusieron que estrellas PG1159 con envolturas delgadas tendrían tasas de cambio de períodos con signos alternados y con

magnitudes mayores, en acuerdo con las observaciones. En efecto, los modelos con envolturas delgadas son incapaces de sostener combustión nuclear del helio en capa, por lo cual carecen de esta fuente de energía y necesariamente se enfrían mas rápido. Esto conduce a valores mucho mayores de $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$ y con signos positivos y negativos. Este trabajo sugiere la posibilidad de que podrían existir estrellas PG 1159 (en particular, la estrella PG 1159-035) caracterizadas por envolturas mas delgadas que lo que predice la evolución estelar canónica.

Referencias

- [1] J. P. Cox, Theory of stellar pulsations, Princeton University Press, New Jersey, 1980.
- [2] W. Unno, Y. Osaki, H. Ando, H. Saio, & H. Shibahashi, Nonradial oscillations of stars, 2nd. Edit., University of Tokyo Press, Tokyo, 1989.
- [3] T. M. Brown & R. L. Gilliland, ARA&A, 32, 37 (1994).
- [4] A. Gaustchy & H. Saio, ARA&A, 33, 75 (1995).
- [5] A. Gaustchy & H. Saio, ARA&A, 34, 551 (1996).
- [6] D. Koester, A&ARv, 11, 33 (2002.
- [7] B. Hansen & J. Liebert, ARA&A, 41, 465 (2003).
- [8] B. Hansen, PhR, 399, 1 (2004).
- [9] D. E. Winget, R. E. Nather, J. C. Clemens, et. al., ApJ, 378, 326 (1991).
- [10] P. A. Bradley & D. E. Winget, ApJ, 430, 850 (1994).
- [11] J. E. S. Costa & S. O. Kepler, A&A, 489, 1225 (2008).
- [12] D. E. Winget & S. O. Kepler, ARA&A, 46, 157 (2008).
- [13] G. Fontaine & P. Brassard, PASP, 120, 1043 (2008).
- [14] P. Dufour, J. Liebert, G. Fontaine, N. Behara, Natur, 450, 522 (2007).
- [15] L. G. Althaus, E. García-Berro, A. H. Córsico, M. M. Miller Bertolami, & A. D. Romero, ApJ, 693, L23 (2009).
- [16] M. H. Montgomery, K. A. Williams, D. E. Winget, P. Dufour, S. DeGennaro, & J. Liebert, ApJ, 678, L51 (2008).
- [17] B. N. Barlow, B. H. Dunlap, R. Rosen & J. C. Clemens, ApJ, 688, L95 (2008.)
- [18] A. U. Landolt, ApJ, 153, 151 (1968).
- [19] H. Saio, D. E. Winget, & E. L. Robinson, ApJ, 265, 982 (1983).
- [20] N. Dolez & G. Vauclair, A&A, 102, 375 (1981).
- [21] D. E. Winget, H. M. van Horn, M. Tassoul, C. J. Hansen & G. Fontaine, ApJ, 268, L33 (1982).
- [22] A.J. Brickhill, MNRAS, 252, 334 (1991).
- [23] P. Goldreich & Y. Wu, ApJ, 511, 904 (1999).
- [24] A. N. Kanaan, Ph.D. Thesis (1996).
- [25] S. O. Kepler, S. J. Kleinman, A. Nitta, D. Koester, B. G. Castanheira, O. Giovannini, A. F. M. Costa & L. G. Althaus, MNRAS, 375, 1315 (2007).
- [26] P. Bergeron, F. Wesemael, R. Lamontagne, G. Fontaine, R. A. Saffer & N. F. Allard, ApJ, 449, 258 (1995).
- [27] P. Bergeron, G. Fontaine, M. Billères, S. Boudreault & E. M. Green, ApJ, 600, 404 (2004).

- [28] A. Gianninas, P. Bergeron & G. Fontaine, ApJ, 631, 1100 (2005).
- [29] A. Gianninas, P. Bergeron & G. Fontaine, AJ, 132, 831 (2006).
- [30] A. S. Mukadam, F. Mullally, R. E. Nather, D. E. Winget, T. von Hippel, S. J. Kleinman, A. Nitta, J. Krzesiński, S. O. Kepler, A. Kanaan, D. Koester, D. J. Sullivan, D. Homeier, S. E. Thompson, D. Reaves, C. Cotter, D. Slaughter, & J. Brinkmann, ApJ, 607, 982 (2004).
- [31] F. Mullally, ApJ, 625, 966 (2005).
- B. G. Castanheira, S. O. Kepler, A. F. M. Costa,
 O. Giovannini, E. L. Robinson, D. E. Winget, S.
 J. Kleinman, A. Nitta, D. Eisenstein, D.
 Koester & M. G. Santos, A&A, 462, 989 (2007).
- [33] M. Tassoul, G. Fontaine & D. E. Winget, ApJS, 72, 335 (1990).
- [34] P. Brassard, G. Fontaine, F. Wesemael, S. D. Kawaler & M. Tassoul, ApJ, 367, 601 (1991).
- [35] P. Brassard, G. Fontaine, F. Wesemael & C. J. Hansen, ApJS, 80, 369 (1992).
- [36] P. Brassard, G. Fontaine, F. Wesemael & M. Tassoul, ApJS, 81, 747 (1992).
- [37] G. Fontaine, P. Brassard, P. Bergeron & F. Wesemael, ApJ, 399, 91 (1992).
- [38] P. Bergeron, G. Fontaine, P. Brassard, R. Lamontagne, F. Wesemael, D. E. Winget, R. E. Nather, P. A. Bradley, C. F. Claver, J. C. Clemens, S. J.Kleinman, J. Provencal, J. T. McGraw, P. Birch, M. Candy, D. A. Buckley, P. Tripe, T. Augusteijn, G. Vauclair, S. O. Kepler & A. Kanaan, AJ, 106, 1987 (1993).
- [39] B. Pfeiffer. G. Vauclair, N. Dolez, M. Chevreton, J. R. Fremy, M. Barstow, J.A. Belmonte, S. O. Kepler, A. Kanaan, O. Giovannini, G. Fontaine, P. Bergeron, F. Wesemael, A. D. Grauer, R. E. Nather, D. E. Winget, J. Provencal, J. C. Clemens, P. A. Bradley, J. Dixson, S. J. Kleinman, T. K. Watson, C. F. Claver, T. Matzeh, E. M. & P. Moskalik, A&A, 314, 182 (1996).
- [40] P. A. Bradley, ApJ, 468, 350 (1996).
- [41] P. A. Bradley & S. J. Kleinman, White Dwarfs, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [42] P. A. Bradley, ApJS, 116, 307 (1998)
- [43] P. A. Bradley, ApJ, 552, 326 (2001).
- [44] P. A. Bradley, MmSAI, 77, 437 (2006).
- [45] A. H. Córsico, O. G. Benvenuto, L. G. Althaus, L. G., & A. M. Serenelli, MNRAS, 332, 392 (2002).
- [46] O. G. Benvenuto, A. H. Córsico, L. G. Althaus, & Serenelli, A. M., MNRAS, 335, 480 (2002).
- [47] L. G. Althaus & O. G. Benvenuto, MNRAS, 317, 952 (2000).
- [48] M. Salaris, I. Domínguez, E. García-Berro, M. Hernanz, J. Isern & R. Mochkovitch, ApJ, 486, 413 (1997).
- [49] O. G. Benvenuto, A. H. Córsico, L. G. Althaus, & A. M. Serenelli, MNRAS, 332, 399 (2002).
- [50] B. G. Castanheira & S. O. Kepler, MNRAS, 385, 430 (2008).
- [51] L. G. Althaus, A. M. Serenelli, A. H. Córsico, & M. H. Montgomery, M. H., A&A, 404, 593 (2003).
- [52] A. Bischoff-Kim, M. H. Montgomery, & D. E. Winget, ApJ, 675, 1505 (2008).
- [53] P. Brassard & G. Fontaine, MmSAI, 77, 439 (2006).

- [54] A. H. Córsico, L. G. Althaus, O. G. Benvenuto,& A. M. Serenelli, A&A, 387, 531 (2002).
- [55] L. G. Althaus, A. M. Serenelli, A. H. Córsico, & O. G. Benvenuto, MNRAS, 330, 685 (2002).
- [56] A. H. Córsico, L. G. Althaus, M. H. Montgomery, E. García-Berro, & J. Isern, A&A, 429, 277 (2005).
- [57] D. E. Winget, H. M. van Horn, M. Tassoul, C. J. Hansen & G. Fontaine, ApJ, 268, L33 (1983).
- [58] T. S. Metcalfe, D. E. Winget, & P. Charbonneau, ApJ, 557, 1021 (2001).
- [59] T. S. Metcalfe, M. Salaris, & D. E. Winget, ApJ, 573, 803 (2002).
- [60] A. Gautschy & L. G. Althaus, A&A, 382, 141 (2002).
- [61] A. H. Córsico, L. G. Althaus, M. M. Miller Bertolami, & E. García -Berro, E., arXiv: 0810.2963 (2008).
- [62] A. Beauchamp, F. Wesemael, P. Bergeron, G. Fontaine, R. A. Saffer, J. Liebert & P. Brassard, ApJ, 516, 887 (1999).
- [63] B. G. Castanheira, S. O. Kepler, G. Handler, D. Koester, A&A, 450, 331 (2006).
- [64] A. Nitta, S. J. Kleinman, J. Krzesinski, S. O. Kepler, T. S. Metcalfe, A. S. Mukadam, F. Mullally, R. E. Nather, D. J. Sullivan, S. E. Thompson & D. E. Winget, ApJ, 690, 560 (2009).
- [65] L. G. Althaus & A. H. Córsico, A&A, 417, 1115 (2004).
- [66] A. H. Córsico & L. G. Althaus, A&A, 428, 159 (2004).
- [67] M. M. Miller Bertolami & L. G. Althaus, A&A, 454, 845 (2006).
- [68] K. Werner & F. Herwig, PASP, 118, 183 (2006).
- [69] S. D. Kawaler, & P. A. Bradley, ApJ, 427, 415 (1994).
- [70] A. H. Córsico & L. G. Althaus, A&A, 454, 863 (2006).
- [71] A. H. Córsico & L. G. Althaus, A&A, 439, L31 (2005).
- [72] M. Y. Fujimoto, PASJ, 29, 331 (1977).
- [73] D. Schönberner, A&A, 79, 108 (1979).
- [74] L. G. Althaus, A. M. Serenelli, J. A. Panei, A. H. Córsico, E. García-Berro, & C. G: Scóccola, A&A, 435, 631 (2005).
- [75] T. Blöcker, Ap&SS, 275, 1 (2001).
- [76] S. G. Starrfield, ApJ, 268, L27 (1983).
- [77] P. A. Bradley & W. A. Dziembowski, ApJ, 462, 376 (1996).
- [78] A. N. Cox, ApJ, 585, 975 (2003).

- [79] L. Koesterke, S. Dreizler, & T. Rauch, A&A, 330, 1041 (1998).
- [80] K. Unglaub & I. Bues, A&A, 359, 1042 (2000).
- [81] H. Saio, Hydrogen Deficient Stars, Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 1996.
- [82] A. Gautschy, A&A, 320, 811 (1997).
- [83] P. O. Quirion, G. Fontaine, & P. Brassard, ApJ, 610, 436 (2004).
- [84] A. Gautschy, L. G. Althaus, & H. Saio, A&A, 438, 1013 (2005)
- [85] A. H. Córsico, L. G. Althaus, & M. M. Miller Bertolami, A&A, 458, 259 (2006).
- [86] K. Werner, W.-R. Hamann, U. Heber, R. Napiwotzki, T. Rauch, & U. Wessolowski, A&A, 259, L69 (1992)
- [87] M. D. Reed, S. D. Kawaler, & M. S. O'Brien, ApJ 545, 429 (2000).
- [88] G. Vauclair, P. Mosalik, B. Pfeiffer, et al. A&A 381, 122 (2002).
- [89] S. D. Kawaler, E. M. Potter, M. Vuèkoviæ, et al. A&A 428, 969 (2004).
- [90] J. N. Fu, G. Vauclair, J. -E. Solheim, et al. A&A 467, 237 (2007).
- [91] J. E. S. Costa, S. O. Kepler, D. E. Winget, et al. A&A 477, 627 (2008).
- [92] R. E. Nather, D. E. Winget, J. C. Clemens, C. J. Hansen & B. P. Hine, ApJ, 361, 309 (1990).
- [93] M. M. Miller Bertolami & L. G. Althaus, A&A, 470, 675 (2007.)
- [94] A. H. Córsico, L. G. Althaus, M. M. Miller Bertolami, & K. Werner, A&A, 461, 1095 (2007).
- [95] A. H. Córsico, M. M. Miller Bertolami, L. G. Althaus, G. Vauclair, & K. Werner, A&A, 475, 619 (2007).
- [96] A. H. Córsico, L. G. Althaus, S. O. Kepler, J. E. S. Costa, & M. M. Miller Bertolami, A&A, 478, 869 (2008).
- [97] A. H. Córsico, L. G. Althaus, E. García-Berro & M. M. Miller Bertolami, A&A, 499, 257 (2009).
- [98] L. G. Althaus, A. H. Córsico, M. M. Miller Bertolami, E. García-Berro, & S. O. Kepler, ApJ, 677, L35 (2008).

NOTA: [las abreviaturas usadas para las publicaciones son las descriptas en http://asabs.harvard.edu/ abs_doc/ref_journals.html]

Manuscrito recibido el 15 de abril de 2009. Aceptado el 15 de mayo de 2009.

DYNAMIC COMBINATORIAL CHEMISTRY AND SYNTHETIC RECEPTORS

Ignacio Cabezudo, A. Gastón Orrillo, Andrea M. Escalante y Ricardo L. E. Furlán

Área Farmacognosia. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531 (2000) Rosario-Argentina. E-mail: rfurlan@fbioyf.unr.edu.ar

Abstract

Dynamic combinatorial chemistry is a discipline that combines features of self-organization and adaptation of complex systems to external perturbations. Reversible chemistry is used to prepare dynamic combinatorial libraries that can respond to the presence of template molecules. Ideally the libraries respond by increasing the concentration of the receptors that is preferred by the template. In this article we illustrate the potential of the dynamic combinatorial chemistry approach for the discovery of synthetic receptors.

Key words: dynamic combinatorial chemistry, thermodynamics, amplification.

Resumen

Química combinatoria dinámica y receptores sintéticos. La química combinatoria dinámica es una disciplina en la cual se combinan características de auto-organización de la materia a nivel molecular y de adaptación de los sistemas complejos frente a perturbaciones externas. En esta estrategia se utiliza química reversible para preparar colecciones combinatorias dinámicas que son capaces de responder al agregado de una molécula molde. La respuesta ideal es la amplificación molecular del receptor preferido por el molde dentro de la colección. En este trabajo resaltamos los fundamentos de la química combinatoria dinámica e ilustramos su potencial para el desarrollo de receptores.

Palabras clave: química combinatoria dinámica, termodinámica, amplificación.

Dynamic Combinatorial Chemistry

The concept of dynamic combinatorial chemistry has been coined principally by Sanders [1-4] and Lehn [5-8] envisioning combinatorial chemistry under thermodynamic control, a key feature extracted from supramolecular chemistry [9]. This strategy is based on design, generation and study of dynamic combinatorial libraries (DCLs). A DCL is a mixture of compounds constructed from sets of building blocks that are connected using reversible chemistry. Therefore, in a DCL all the library members continuously interconvert into one another by recombination of building blocks (Figure 1).

Under appropriate reaction conditions, reversibility leads the DCL to an equilibrium state. At equilibrium, library composition depends on the Gibbs energy of each library member; consequently, external perturbations that affect the relative stability of library members e.g. a change in temperature, solvents or pH- will

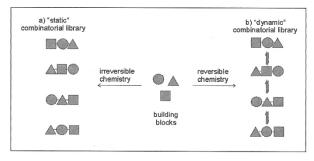


Fig. 1. Comparison between a) static and b) dynamic libraries.

shift the equilibrium altering the final product distribution. A particularly interesting perturbation is the addition of an external molecule to the DCL. If the added molecule binds at least one library member it can act as a template. The interaction with the template can selectively stabilize the selected library member, increasing its

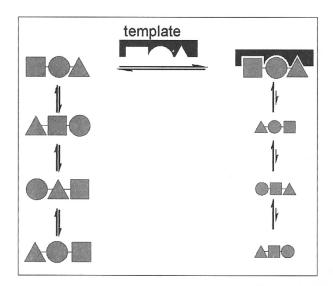


Fig.2. Template-induced molecular amplification in a DCL.

concentration at the expense of the rest of the DCL members. This effect is denominated molecular amplification (Figure 2).

Molecular amplification can be used as a tool for screening of DCLs for molecules with interesting recognition properties. DCLs of potential receptors can be prepared and a given molecule can be used to select, stabilize and amplify its preferred receptor. Ideally, building blocks are selected in order to obtain a DCL whose composition covers a broad "space" of potential hosts. Once a template has induced a change in the composition, amplification of a desired receptor can be optimized adjusting the composition to favor their formation. Biased libraries containing only those building blocks that were selected by the template can be generated to favor the high yield preparation of the selected receptor [10].

An attractive feature of dynamic combinatorial chemistry is that detailed receptor design is not necessary. The chemist designs and synthesizes building blocks equipped with potential recognition groups for the template. During the experiment, the molecules constructs themselves, adopting the optimum arrangement of subunits to give the receptor more globally favored in an increased -or amplified- amount.

Moving from receptor design to library design permits the incorporation of different recognition groups, shapes as well as levels of rigidity in the set of building blocks to be combined. It becomes then unnecessary to know in detail the exact combination of those variables that will produce a good receptor, as long as such combination is present within the library.



Fig. 3. Disulfide exchange as reversible connection to prepare DCLs.

Reversible Chemistry

Key to the success of dynamic combinatorial chemistry is the reversible chemistry involved in the preparation of the libraries. Although there is a long list of requirements for the reversible reaction to be used [9], two requirements are crucial for the development of receptors: (a) the exchange should be active in a reasonable timescale under appropriate reaction conditions. This determines the time that is necessary for the DCL to respond to the addition of a template molecule. Appropriate reaction conditions are those that are compatible with the structure of building blocks and template, particularly with the recognition groups involved in the intermolecular interactions that drive molecular amplification. (b) It should be possible to stop the exchange so that the amplified library members can be isolated and characterized. Ideally the changes in the receptor and/or template structures, produced by the experimental operations necessary to stop the exchange, should not affect the binding between the amplified host and the guest used as template.

Two of the most productive reversible chemistries used in DCC are the exchange of hydrazones and the exchange of disulfides. Disulfide exchange was one of the first reactions used for the preparation of receptors under reversible conditions [11] (Figure 3). Thiols oxidize to disulfides in aqueous solution upon exposure to air and thiol/disulfide exchange takes place under mild conditions [12, 13]. In practice, disulfides DCLs are often prepared in water from thiol building blocks, which are allowed to oxidize to the desired disulfides. At the same time that oxidation occurs the reaction goes through a phase where thiol and disulfide coexist, allowing the reversible exchange process to take place through the nucleophilic attack of thiolate anion on the disulfide bond producing another thiolate [14, 15]. The exchange can be switched off either through protonation of the thiolate nucleophile or by complete oxidation of the thiolate. Disulfide exchange can also take place in organic solvents like chloroform or methanol in the presence of bases such as TEA or DBU [11, 16, 17]. Recently,

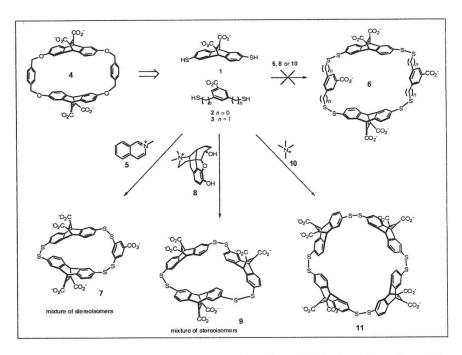


Fig. 4. Receptors for ammonium cations from DCLs based on disulfide exchange.

a small DCL was prepared using disulfide exchange in a two phase system, which increases the possibilities and the scope of dynamic combinatorial chemistry by facilitating the combination of otherwise incompatible building blocks [18].

To date, a good number of the receptors developed using dynamic combinatorial chemistry have been discovered from DCLs designed to include compounds that emulate known designed receptors. Such is the case of a series of macrocyclic receptors that bind ammonium ions in water developed by Otto and Sanders using DCLs prepared from building blocks 1-3 (Figure 4) [10, 19]. The design of the dithiol building blocks was inspired by the Dougherty cyclophane receptor 4 [20].

Initially guest 5, which is one of the best binders to the original Dougherty host, was used as the template expecting molecular amplification of macrocycle 6 analogous to the cyclophane 4. Unexpectedly, macrocycle 7 was amplified instead.

The lack of amplification of 6 may be due to the differences between the -S-S- units in the disulfide macrocycles as compared to the -CH₂-O- units in 4: -S-S- units are more rigid, they have increased length and different bond angles. These differences are important since it is known that host 4 binds guest 5 in a partially collapsed conformation [21-25]. Probably, a similarly collapsed conformation cannot be adopted by the more rigid disulfides analogous 6.

Exposure of the same library to the morphine based template 8, which is significantly larger than guest 5, did not result in the amplification of the expected macrocycle 6 either. This time a cyclic trimer of building block 9 was amplified [10].

Even more surprisingly is the response of the library to the small template tetramethylammonium iodide 10: the cyclic tetramer of dithiol 11 was amplified [19]. Given that building block 1 was used as a racemic mixture, four diastereomeric disulfides can in principle be formed. It turned out that only the diastereomer in which the four subunits have alternating chirality 11 was significantly amplified. Only this isomer can fold up in a way that effectively surrounds the small cationic guest 10. In the examples described, the reversible chemistry also provided an efficient synthetic route to the selected receptors, which can be formed in up to 96% yield in the biased DCLs containing only the required building blocks in the proper ratio.

These results demonstrate that dynamic combinatorial chemistry is an effective method for identifying unpredictable receptors. Such unexpected receptors can be amplified even from DCLs that have been designed to contain members that resemble known receptors.

In order to take the dynamic combinatorial chemistry approach to a next step and pro-

Fig. 5. Receptor for spermine developed from a DCL based on disulfide exchange.

Fig. 6. Hydrazone exchange as reversible connection to prepare DCLs.

duce novel receptors, it is important to identify rules to guide the design of DCLs to target novel guests. Otto et al. [26] have addressed this issue while developing their receptor for spermine 12, a polyamine that plays an important role in numerous cellular processes including apoptosis and cancer. The design of the building blocks for the recognition of spermine started with identifying carboxylate-amine interactions as a potential mode of recognition. Since it was not clear whether the DCL should include linear or cyclic compounds, monothiol building block 13 and dithiol 14 were used to generate both types of structures (Figure 5). When the DCL from those building blocks was exposed to spermine, the cyclic tetramer 15 was amplified (Figure 5).

This receptor turned out to have a remarkably high affinity for spermine (K = $4.5 \times 10^7 \, \text{M}^{-1}$ in 3 mM TRIS buffer pH 7.4) and binds it by forming a pseudorotaxane-type complex. Binding is strong enough to enable the receptor to sequester spermine from one of its natural

hosts, DNA. Developing a synthetic receptor with sufficient affinity to bind spermine in a biological system was the first step to developing a spermine sensor that can assist in elucidating the exact biological role of the polycation.

Hydrazone exchange is somehow complementary to disulfide exchange (Figure 6). It requires acidic conditions (typically TFA in CHCl₃, or pH 4-5 in aqueous solutions), although for some substrates containing strongly electron withdrawing groups, exchange is feasible under neutral conditions [27].

The hydrazone exchange reaction was first used for the preparation of DCLs of potential receptors by the Sanders group, who developed a family of amino acid-based bifunctional building blocks featuring one protected aldehyde unit and one acylhydrazide unit [28]. A series of molecular amplification examples observed with these DCLs have demonstrated the compatibility of the reaction conditions with binding of metal and organic guests [29-34].

Fig. 7. Receptors for ammonium and metal cations from DCLs based on hydrazone exchange.

A variety of receptors for cations have been discovered using dynamic combinatorial libraries based on hydrazone exchange. Some of those receptors were inspired in known receptors [30, 33], whereas other receptors have been discovered by chance. Such is the case of the responses induced by different cation templates on the DCL prepared from building block 16 based on the dipeptide L-Pro-L-Phe (Figure 7). The small DCL prepared from 16 was affected by the presence of Li⁺ and Na⁺ [32, 35]. When the library was exposed to these templates, the cyclic trimer 17 was amplified representing 98% of the library material and decreasing the concentration of the other macrocycles. This DCL also responded to the presence of the ammonium ions of cinchona alkaloids quinine 18 and quinidine 19 [29]. When the library was exposed to 18 a significant shift in the product distribution toward the cyclic tetramer 20 at the expense of the other macrocycles was observed. The template molecule quinine can be regarded as a quinoline moiety 21 attached to one quinuclidine 22 moiety by a onecarbon bridge.

In an attempt to determine which of those moieties was responsible for the molecular amplification observed, **21** and **22** were tested, individually and simultaneously, as potential templates. The lack of any amplification observed for either template or their combination suggests that the binding is driven by an interaction involving both moieties in the template. In order to test the importance of the relative positions of the moieties, templating by quinidine 19, a diastereomer of quinine that possesses a different configuration in two of the four stereogenic centres, was tested. No amplification of the cyclic tetramer was observed; on the contrary, the concentration of this species along with other macrocycles in the mixture decreased to feed amplification of the cyclic dimer 23 that increased in abundance from 9% to 45% of the library material.

The same small DCL made from 16 was the origin of possibly one of the most impressive and surprising template effects observed to date: the molecular amplification of a catenane with the assistance of the small neurotransmitter acetylcholine [36]. Addition of acetylcholine hydrochloride to the reaction mixture slowly produces a change in the composition of the mixture by shifting the equilibrium to favor the formation of the catenane 24 (Figure 8).

The catenane is the result of assembling six molecules of 16 into two interlocked cyclic

Fig. 8. Catenane receptor for acetylcholine developed by Sanders et al.

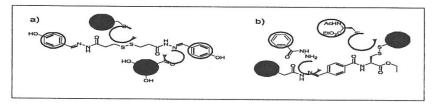


Fig. 9. Dynamic systems used to study the combination of disulfide exchange and hydrazone exchange in one single dynamic system in water (a) or chloroform (b).

trimers. With the assistance of the template and after 44 days of equilibration, this improbable product could be synthesized in one pot from 16 in 67% isolated yield. Although two stereoisomeric catenanes can be formed, formation of only one of them was observed. The catenane binds acetylcholine chloride with an exceptionally high affinity (1.4×10⁷ M⁻¹ in 95:5, CHCl₃:DMSO). Although the exact mode of binding has not been established in detail, several observations suggest that the trimethylammonium moiety of acetylcholine 25 is the primary recognition site. The catenane binds choline, acetylcholine and butyrylcholine in a similar way; however, replacing one methyl group in acetylcholine by ethyl reduces the binding constant by two orders of magnitude.

Discovery of this unpredictable and highly complex host through stereoselective amplification is a perhaps the most clear expression of the power of dynamic combinatorial chemistry as a tool for the development of new synthetic receptors.

The receptors shown above have been discovered from DCLs based on one reversible process (disulfide exchange or hydrazone exchange). The combination of different reversible reactions to connect building blocks in one dynamic combinatorial can enhance the level of diversity achieved. Two types of multilevel dynamic libraries have been described to date: "orthogonal", when the reversible processes operate independently, and "communicating", when the

processes cross over. Eliseev, Lehn et al. have reported the use of double-level "orthogonal" libraries where hydrazone exchange and ligand exchange around a cobalt ion can be addressed independently [37]. Otto, Sanders et al. reported that structural diversity within a DCL can be expanded by maintaining two exchange processes simultaneously generating a double-level "communicating" library based on exchange of disulfide and thioester linkages [38]. Recently two simple dynamic systems where reported where hydrazone exchange and disulfide exchange were combined.

Otto et al. studied the combination of both exchange processes in water (Figure 9a). By adjusting the pH of the solution from acidic to mildly basic it is possible to switch from exclusively hydrazone exchange to exclusively disulfide exchange, while at intermediate pH both reactions occur simultaneously [39].

Our group studied the exchange in a similar system in organic solvents (Figure 9b). Hydrazones were exchanged by acid catalysis in the presence of disulfide and a thiol group without interference; neutralization of the reaction medium turns off the exchange of hydrazones and, at the same time, activates thiolate—disulfide exchange [40].

These results show that two selectively addressable dynamic chemistries can be combined for the preparation of fully covalent double level dynamic combinatorial libraries from building blocks appropriately functionalized to participate in both exchange processes. This process can be carried out in both directions: disulfide exchange followed by hydrazone exchange and *viceversa*. Different product distributions could be obtained depending on the order in which the two exchange reactions are activated, so this sequential process is neither commutative [41] nor communicative [38].

The adaptability of the system to a template molecule could be studied activating hydrazone exchange by acid. Under these reaction conditions, disulfide exchange stays turned off. On the other hand, hydrazone exchange can be turned off by neutralization of the reaction whereas the disulfide exchange is turned on. Finally, this second level of diversity can be turned off by complete oxidation of the thiols. These findings pave the way to future construction of more complex molecular architectures and chemical systems capable of being evolved by alternating use of the two reversible covalent chemistries.

Ensuring amplification of the fittest

The success of dynamic combinatorial chemistry for the discovery of new synthetic receptors stands on the original conception that the best hosts in a DCL will be most amplified upon addition of a guest. Some early results on amplification of receptors from simple model systems somehow supported that idea [11, 33]. However, despite the variety of examples of molecular amplification of receptors described during the last twenty years, the power of molecular amplification to spot the best receptor within a DCL was never conclusively proved.

On the other hand, research by Severin [42-44], Sanders and Otto [45-47] in the recent years, have demonstrated that "amplification of the fittest" is not always the case. It is now recognized that the correlation between binding and amplification can be broken when two or more library members: (a) bind a template that is in excess and (b) include in their structures different numbers of one building block that is in short supply. Under such conditions those library members constituted by a smaller number of the scarce building block have a competitive advantage over those members that contain larger numbers of that particular building block. Consequently, lower oligomers tend to have an advantage over higher oligomers, and hetero oligomers over homo oligomers.

When the template is added to a dynamic system, the system will readjust its composition in a way that the total gain in host-guest binding energy is highest. This total energy gain will depend on the individual energy gain produced by each binding event and the total number of binding events in the system [48].

In the presence of a modest amount of template, the number of possible binding events is limited by the number of template molecules. Thus, binding events that produce the highest energy gain are preferred, and the best host will be amplified. However, in the presence of an excess of template molecules the total number of binding events is limited by the number of hosts. Under such conditions the total binding energy gain may be increased by raising the number of binding events, even when the energy gain per event is lower. This can be achieved by converting higher oligomers into lower oligomers or homo oligomers into hetero oligomers. In this way, the system attains the maximum energy gain per molecule of the building block that is in short supply.

Consequently, to assure a good correlation between binding and amplification, care should be taken to guarantee that the concentration of the template in the DCL is always well below the concentration of building blocks, in particular those building blocks that are involved in binding.

Conclusions

A good receptor must have recognition groups which are of the appropriate electronic character to complement the binding sites of its guest, positioned in a way that they can interact with recognition groups from the guest when both receptor and guest are in the binding conformation. The required balance of all the variables involved in this recognition process makes the design of successful receptors a significant challenge.

Despite these difficulties, numerous receptors have been prepared to date that are able to bind guests with high affinities [49]; however, the rational design and synthesis of novel receptors can be both time-consuming and frustrating [50].

In a dynamic combinatorial strategy the preferred receptor is selected by the guest and amplified at the expense of the unselected compounds within a DCL [9]. The whole process can be regarded as the adaptation of the dynamic system to the presence of the guest; expectedly, this adaptation includes corrections in the original composition that leads to an increased concentration of the best receptors.

In this article, we have presented selected examples of synthetic receptors that have been discovered using this approach. They include some receptors with exceptionally high affinities for biologically relevant guests such as acetylcholine and spermine.

A frequent feature of receptors discovered to date from DCLs is their unexpected structures, even in cases where the library had been designed to include a member that resembles a known host for a given guest, and such guest was used as template. The DCC approach has also lead to the discovery of rather flexible receptors that are not preorganized. It is very unlikely that these receptors would have been discovered by more traditional design and synthesis strategies [48].

It is important to note that the same templated reversible chemistry used for screening of the library can also be used for the high yield preparation of the selected receptors. In this procedure, the number and relative concentration of building blocks used can be restricted to those required to prepare the desired product. These biased DCLs have proved to be a useful synthetic tool for the preparation of complex macrocyclic receptors.

References

- P.A. Brady, R.P. Bonar-Law, S.J. Rowan, C.J. Suckling & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 319 (1996).
- [2] S.J. Rowan, P.A. Brady & J.K.M. Sanders, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 2143 (1996).
- [3] S.J. Rowan, D.G. Hamilton, P.A. Brady & J.K.M. Sanders, J. Am. Chem. Soc. 119, 2578 (1997).
- [4] S.J. Rowan & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 1407 (1997).
- [5] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B.O. Kneisel, G. Baum & D. Fenske, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1838 (1996).
- [6] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. van Dorsselaer, B. Kneisel & D. Fenske, J. Am. Chem. Soc. 119, 10956 (1997).
- [7] I. Huc, J.-M. Lehn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 94, 2106 (1997).
- [8] J.-M Lehn, Chem. Eur. J. 5, 2455 (1999).
- [9] P.T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K.R. West, J-L. Wietor, J.K.M. Sanders & S. Otto, *Chem. Rev.* 106, 3652 (2006).
- [10] S. Otto, R.L.E. Furlán & J.K.M. Sanders, Science 297, 590 (2002).
- [11] H. Hioki & W.C. Still, J. Org. Chem. 63, 904 (1998).
- [12] T.J. Wallace, A. Schriesheim & W. Bartok, J. Org. Chem. 28, 1311 (1963).
- [13] W.J. Lees & G.M. Whitesides, J. Org. Chem. 58, 642 (1993).
- [14] O. Ramström & J-M. Lehn, *ChemBioChem.* 1, 41 (2000).
- [15] S. Otto, R.L.E. Furlán & J.K.M. Sanders, J. Am. Chem. Soc. 122, 12063 (2000).
- [16] A.T. ten Cate, P.W.D. Dankers, R.P. Sijbesma & E.W. Meijer, J. Org. Chem. 70, 5799 (2005).
- [17] A.L. Kieran, A.D. Bond, A.M. Belenguer & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 2674 (2003).
- [18] R. Pérez-Fernández, M. Pittelkow, A.M. Belenguer & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 1738 (2008).
- [19] P.T. Corbett, L.H. Tong, J.K.M. Sanders & S. Otto, J. Am. Chem. Soc. 127, 8902 (2005).
- [20] S.M. Ngola, P.C. Kearney, S. Mecozzi, K. Russell & D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 121, 1192 (1999).
- [21] K.L. Pang, D. Guo, C.Y. Duan, H. Mo & Q.J. Meng, *Inorg. Chem.* 42, 5453 (2003).
- [22] S.M. Ngola, P.C. Kearney, S. Mecozzi, K. Russell
 & D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 121, 1192 (1999).
- [23] P.C. Kearney, L.S. Mizoue, R.A. Kumpf, J.E. Forman, A. McCurdy & D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 115, 9907 (1993).
- [24] M.A. Petti, T.J. Sheppod, R.E. Barrans & D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 110, 6825 (1988).
- [25] D.A. Stauffer, R.E. Barrans & D.A. Dougherty, J. Org. Chem. 55, 2762 (1990).
- [26] L. Vial, R.F. Ludlow, J. Leclaire, R. Perez-Fernandez & S. Otto, J. Am. Chem. Soc. 128, 10253 (2006).

- [27] R. Nguyen & I. Huc, Chem. Commun. 942 (2003).
- [28] G.R.L. Cousins, S.A. Poulsen & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 1575 (1999).
- [29] F. Bulos; S.L. Roberts, R.L.E Furlán & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 3092 (2007).
- [30] R.L.E. Furlán, Y-F. Ng, G.R.L. Cousins, J.E. Redman & J.K.M. Sanders, *Tetrahedron*, 58, 771 (2002).
- [31] S.L. Roberts, R.L.E. Furlán, G.R.L. Cousins & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 938 (2002).
- [32] R.L.E. Furlán, Y-F. Ng, S. Otto & J.K.M. Sanders, J. Am. Chem. Soc. 123, 8876 (2001).
- [33] G.R.L. Cousins, R.L.E. Furlán, Y-F. Ng, J.E. Redman & J.K.M. Sanders, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 40, 423 (2001).
- [34] R.L.E. Furlán, G.R.L. Cousins & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 1761 (2000).
- [35] S.L. Roberts, R.L.E. Furlán, S. Otto & J.K.M. Sanders, Org. & Biomol. Chem. 1, 1625 (2003).
- [36] R.T.S. Lam, A. Belenguer, S.L. Roberts, C. Naumann, T. Jarrosson, S. Otto & J.K.M. Sanders, Science 308, 667 (2005).
- [37] V. Goral, M.I. Nelen, A.V. Eliseev & J.-M. Lehn, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 98, 1347 (2001).
- [38] J. Leclaire, L. Vial, S. Otto & J.K.M. Sanders, Chem. Commun. 1959 (2005).

- [39] Z. Rodriguez-Docampo & S. Otto, Chem. Commun. 5301 (2008).
- [40] A.G. Orrillo, A.M. Escalante & R.L.E. Furlan, Chem. Commun. 5298 (2008).
- [41] J-M. Lehn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99, 4763 (2002).
- [42] I. Saur & K. Severin, Chem. Commun. 1471 (2005).
- [43] Z. Grote, R. Scopelliti & K. Severin, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 3821 (2003).
- [44] K. Severin, Chem. Eur. J. 10, 2565 (2004).
- [45] P.T. Corbett, S. Otto & J.K.M. Sanders, Chem. Eur. J. 10, 3139 (2004).
- [46] P.T. Corbett, S. Otto & J.K.M. Sanders, Org. Lett., 6, 1825 (2004).
- [47] P.T. Corbett, J.K.M. Sanders & S. Otto, J. Am. Chem. Soc. 127, 9390 (2005).
- [48] B de Bruin, P. Hauwert & J.N.H. Reek, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 2660 (2006).
- [49] K.N. Houk, A.G. Leach, S.P. Kim & X. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 4872 (2003).
- [50 N. Srinivasan & J.D. Kilburn, Curr. Opin. Chem. Biol. 8, 305 (2004).

Manuscrito recibido el 16 de abril de 2009. Aceptado el 15 de mayo de 2009.

NANOSTRUCTURED BRIDGED SILSESQUIOXANES VIA SOL-GEL SYNTHESIS

Hernán E. Romeo¹, Roberto J. J. Williams¹, Libor Matějka², Josef Pleštil ², Jiří Brus², María A. Fanovich¹.

¹Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar del Plata and National Research Council (CONICET), J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina. E-mail: mafanovi@fi.mdp.edu.ar

²Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic.

Abstract

Two types of hybrid materials with different degree of nanoestructuring (a bridged silsesquioxane (BS) and hybrid microspheres (MS)) were obtained from a bridged precursor (P) synthesized by the reaction of glycidoxypropyl (trimethoxysilane) with cyclohexylamine. The polycondensation of P in presence of formic acid produced a hybrid material (BS) exhibiting a short-range order based on elongated organic channels, accommodating the cyclohexyl fragments pending from the organic bridge, bounded by inorganic domains. Also, nanostructured hybrid microspheres (MS) were synthesized from P by employing ultrasound-assisted sol-gel processing. The mild reaction conditions produced the nanostructuring of the silsesquioxane characterized by a fine structure in SAXS spectrum. Inorganic domains were arranged in a two-dimensional hexagonal system leading to the formation of cavities in the microspheres which could be employed as host-guest systems in advanced technologies.

Key words: bridged silsesquioxanes; self-assembly; supramolecular structures.

Resumen

Silsesquioxanos puenteados nanoestructurados sintetizados por via sol-gel. Dos tipos de materiales híbridos con diferente grado de nano-estructuración (un silsesquioxano puenteado (BS) y microesferas híbridas (MS)) fueron obtenidos a partir de un precursor puenteado (P) sintetizado mediante la reacción de glicidoxipropil (trimetoxisilano) con ciclohexilamina.

La policondensación del precursor (P) en presencia de ácido fórmico produjo un material híbrido (BS) que presenta un ordenamiento de corto alcance basado en canales orgánicos alargados, que acomodan grupos ciclohexilo pendientes del puente orgánico, enlazados por dominios inorgánicos. También, a partir del precursor P fueron sintetizadas microesferas híbridas nanoestructuradas (MS) empleando una vía de síntesis sol-gel asistida por irradiación ultrasónica. Las suaves condiciones de reacción produjeron la nanoestructuración del silsesquioxano caracterizado por una estructura fina en el espectro SAXS.

Los dominios inorgánicos presentaron un arreglo bidimensional hexagonal que dio lugar a la formación de cavidades en las microesferas, las que podrían ser empleadas para contener pequeñas moléculas útiles en tecnologías avanzadas.

Palabras claves: silsesquioxanos puenteados; autoensamble; estructuras supramoleculares.

1. Introduction

Bridged silsesquioxanes are a family of organic-inorganic hybrid materials synthesized by the hydrolysis and condensation of monomers containing an organic bridging group covalently bonded to terminal trialkoxysilyl or trichlorosilyl groups [1-14]. These bridged hybrids offer the

possibility of producing materials in which the bridging unit itself exhibits self-assembling properties [15, 16]. Depending on the bridge nature (composition, rigidity, length) and its functionalization, different degree of organization in the final material can be achieved during the hydrolytic condensation of the precursors. In this way,

the bridging group can direct the formation of three-dimensional networks [14], supramolecular-assembled films [17], as well as mesoporous phenylene-bridged silsesquioxane-based materials with ordered hexagonal pore structures [18, 19]. The bridged silsesquioxane family is now recognized to have an enormous potential as a building block for various advanced materials, and their applications can be found in areas as catalysis, optics, electronics and biosciences, among others [20].

A variety of structures and properties have been reported for self-assembled bridged silsesquioxanes. Weak interactions between aromatic units led to birefringent hybrids [21]. Helical morphologies, hollow tubes and spheres were generated from chiral precursors capable of associating through strong hydrogen bonds between urea groups [22, 25, 26]. Highly crystalline hybrid materials were synthesized from a precursor with a diureabenzene group [27] Long-range ordered lamellar structures with a macroscopic organization in compact sheets were obtained by combining the association properties of urea groups by H-bonds and those of long hydrocarbon chains [15, 17, 23, 24, 28]. The self-assembly could also be produced just by the hydrophobic interactions between long alkylene chains [16].

Recently, well-defined spherical micro and nanoparticles have attracted great attention since they have many applications in advanced technologies. Different techniques for preparing these particles at nano and micro scales, via oil/water solvent evaporation method [29], vigorous stirring of the precursors for long periods [28,30], among others, have been reported.

The goal of this work was to generate a new family of bridged silsesquioxanes using a precursor synthesized by the reaction of a primary amine (1 mol) with glycidoxypropyl(trimethoxysilane) (GPMS, 2 mol). This kind of bridged precursor introduces a new variable with respect to those previously reported in the literature that is the presence of a pendant organic group (R) in the main organic bridge. Novel nanostructured bridged silsesquioxane and hybrid microspheres were synthesized from this precursor via sol-gel processing without and with ultrasonic irradiation, respectively. The great achievement of our work was to combine the ultrasonic irradiation technique with the self-assembling capability of a bridged precursor to produce microspheres structured at nano scale. The effect of processing variables on the final nanostructuring was analyzed.

2. Experimental Part

Materials

Glycidoxypropyl(trimethoxysilane) (GPMS, Dow Corning, 99%, density at 20 °C = 1.07 g/mL), cyclohexylamine (CA, Merck, 99 %, density at 20 °C = 0.87 g/mL), formic acid (FA, Cicarelli, 88%, density at 20 °C = 1.20 g/mL), tetrahydrofuran (THF, Cicarelli, 99%, density at 20 °C = 0.89 g/mL), and n-hexane (n-Hex, Sintorgan, 99%, density at 20 °C = 0.66 g/mL), were used without further purification.

Synthesis of the bridged precursor (P)

The hybrid precursor was synthesized from GPMS and a primary amine, CA (Figure 1) in glass tubes (2 cm diameter and 15 cm height), employing a molar ratio GPMS/CA = 2 (in a typical synthesis 3 mL of GPMS were reacted with 0.78 mL of CA). The tubes were sealed under nitrogen and placed in a thermostat at 70 °C for 48 h. After that period, the tubes were removed from the thermostat and the reactions were stopped by freezing the tubes. Details of the synthesis were described elsewhere [31].

Synthesis of the bridged silsesquioxane (BS)

The hydrolysis and condensation of the bridged precursor was performed in a THF solution using an aqueous solution of formic acid in the following molar ratios: HCOOH/Si = 3, $\rm H_2O/Si = 1.05$ (in a typical synthesis 5 mL THF and 1.77 mL of the 88 wt % formic acid solution were added to the precursor synthesized using 3 mL GPMS and 0.78 mL CA). The tubes were left open and placed in a thermostat at 50 °C for 24 h. Solvents and volatile products were continuously evaporated during the reaction. The product was milled, placed in a Petri dish and heated in an oven at 110 °C for 3 h.

Preparation of the hybrid microspheres (MS)

The hydrolytic condensation of the bridged precursor was accomplished in three different solvents: THF, n-Hex, and a mixture of THF/n-Hex (1:2 volumetric ratio), using an aqueous solution of FA as catalyst, in the following molar ratios: FA/Si = 3 and H₂O/Si = 1.05. In a typical synthesis, 100 mL of a solution containing 3.889 g of the bridged precursor were added to a glass vessel (5 cm diameter x 7.5 cm height) and 1.77 mL of the 88 wt % FA solution were added dropwise with continuous application of ultrasonic irradiation. A 6-mm diameter ultrasonic tip Sonic Vibra-Cell (130W/20kHz) was employed as irradiation source with 50% power

intensity. Solvents and volatile products were continuously evaporated from the open vessel. The process was ended when a white suspension appeared in the reaction medium. The solid was filtered and the remaining solvent evaporated at 80 °C. The resulting powder was placed in a Petri dish and heated in an oven at 110 °C for 3 h. The final product was a fine yellow glassy powder.

Characterization Methods

1D $^{29}{\rm Si}$ MAS NMR spectra were measured using a Bruker Avance 500 WB/US spectrometer at MAS frequency $\omega_{\rm l}/2\pi=10$ kHz and $B_{\rm l}(^{13}{\rm C})$ field intensity $\omega_{\rm l}/2\pi=62.5$ kHz. $B_{\rm l}(^{1}{\rm H})$ field intensity of TPPM (two-pulse phase-modulated) decoupling corresponds to $\omega_{\rm l}/2\pi=89.3$ kHz. Single-pulse experiments were used with 45° pulse length (2 ms) and 60 s repetition delay. The $^{29}{\rm Si}$ NMR scale was calibrated by external standard $\rm M_{\rm g}Q_{\rm g}$ (-109.8 ppm; the highest field signal).

Fourier-transformed infrared (FTIR) spectra were recorded with a Genesis II-Mattson device in the absorbance mode, in the range 400 – 4000 cm⁻¹ with a resolution of 2 cm⁻¹. Spectra were obtained using pellets of the bridged silsesquioxanes with KBr.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) was performed using a pinhole camera (Molecular Metrology SAXS System) attached to a microfocused X-ray beam generator (Osmic MicroMax 002) operating at 45 kV and 0.66 mA (30 W). The camera was equipped with a multiwire, gas-filled area detector with an active area diameter of 20 cm (Gabriel design). Two experimental setups were used to cover the q range of $0.007 - 1.1 \, \text{Å}^{-1}$ where $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ (λ is the wavelength and 2θ is the scattering angle).

Morphologies were observed by scanning electron microscopy (SEM), employing a Jeol JXA-8600 microscope after coating the samples with a thin gold layer. Transmission electron microscopy (TEM) was performed with microscope JEM 200CX (Jeol, Japan).

TEM microphotographs were taken at acceleration voltage 100 kV, recorded on a photographic film, and digitalized with a PC-controlled digital camera. The samples were dispersed on a carbon film placed over the Cu net. The carbon film was previously coated with glue using a chloroform solution.

3. Results and Discussion

Synthesis of the bridged precursor

The reaction between GPMS (2 mol) and CA (1 mol) is represented in Figure 1. The epoxyamine reaction led not only to the desired precur-

sor but also to the formation of oligomers produced from Si(OCH₃) groups which reacted with the secondary hydroxyls generated by opening of the epoxy ring. In this way, oligomers are formed through covalent Si-O-C bonds [32-33], leading to a viscous solution. However, these Si-O-C bonds may be hydrolyzed along the course of the hydrolytic condensation, particularly when using an acid catalyst. This leads to the regeneration of the main structure depicted in Figure 1 as precursor of the hybrid materials.

BS and MS characterization

The conversion attained in the inorganic polycondensation for both BS and MS was investigated by ²⁹Si NMR. Figure 2 shows the corresponding spectra for both products. The main peaks at -65.8 ppm are characteristic of T_3 species: $Si-(O-Si)_3$ [34-37], the two peaks at -59.4 ppm and -55.1 ppm are assigned to T_2 structures: Si-(O-Si)₂(OH) [38-40], and the smallest peak at -49.6 ppm is attributed to T_1 species: Si-(O-Si)(OH), [41]. In the spectrum of BS sample the area under the T_3 peak was 84% of the total area. This led to a total conversion into Si-O-Si bonds close to 95% (0.84 + (2/3) 0.16) for BS material. The high conversion attained in the inorganic polycondensation indicates that inorganic domains are present as polyhedra or as ladder structures (or blends of both types of structures). For MS sample four signals were obtained from the deconvolution of the ²⁹Si NMR spectrum. The area under the T_3 peak represented 52.4% of the total area, whereas the contribution of the two T_2 peaks was 44.4% and the area fraction under T_1 was 3.2%. This led to a total conversion into Si-O-Si bonds of 83.1% (0.524 + (2/3) 0.444 + (1/3)0.032). In this case, the conversion attained is lower than that reached for BS material, for this

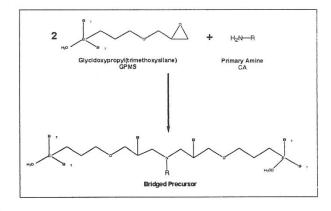


Fig. 1. Reaction of GPMS (2 mol) with a primary amine (1 mol).

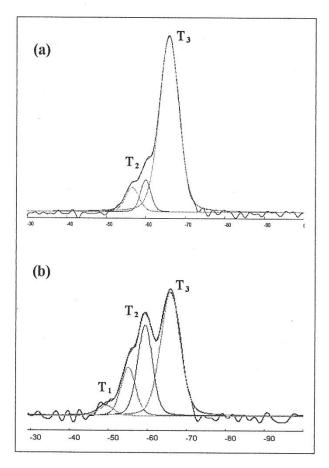


Fig. 2. ²⁹Si NMR spectra for: a) BS material, b) MS material.

reason, is not possible to ensure that the inorganic structure presents an extended ladder configuration.

SAXS spectrum of BS sample is shown in Figure 3. Peak at $q = 0.344 \,\text{Å}^{-1}$ was observed, representing a correlation length of $2\pi/q_{\mathrm{max}}=18.3$ A. This characteristic distance corresponds to the length of the organic bridge estimated using the software ACD Labs/3D Viewer (Figure 4). In the conformation of minimum energy, organic bridges are curved to accommodate the cyclohexyl groups in the structure. The relatively broad peak present in SAXS spectrum evidences the presence of a short-range order in the hybrid material. A scheme of the self-assembled structure of the ordered domains may be proposed, based on the organization of inorganic domains as ladder structures joining curved organic bridges alternatively placed above and below the planes defined by the ladders (Figure 5). Molecular channels result from the self-organization process. The distance between neighbouring organic bridges

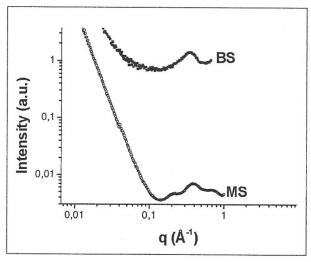


Fig. 3. SAXS spectra of bridged silsesquioxanes BS and MS.

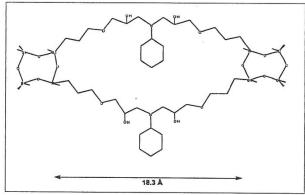


Fig. 4. Minimum conformational energy of two neighbouring organic bridges.

placed in the same surface (upper or lower) of the channel is in the range of 4-6 Å (depending on the angle formed by planes of the ladder). This produces a compact organic structure that defines the surface of the channel (e.g., the lateral interchain distance of closely packed alkyl chains is 4.2 Å) [42]. For the MS sample the appearance of diffraction patterns in the range $0.14 - 1.1 \text{ Å}^{-1}$ is also indicative of the existence of some degree of organization at molecular level. The q (wave vector) position corresponding to the most intense Bragg peak was found to be 0.38 Å-1. A second and less intense peak was detected at q =0.66 Å⁻¹, overlapped with a small shoulder located at 0.76 Å-1. The relative positions of these diffracted patterns correspond to a $q:\sqrt{3}q:2q$ progression. The series $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3:\sqrt{12}...$ among diffracted peaks is characteristic of a two-dimen-

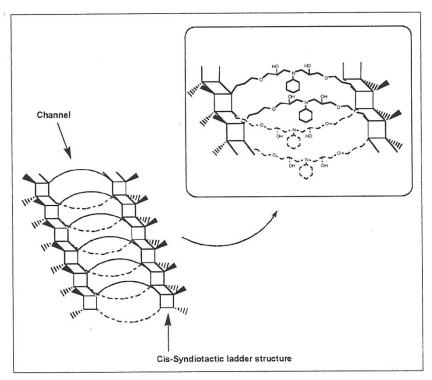


Fig. 5. Scheme of the self-assembled structure in BS material.

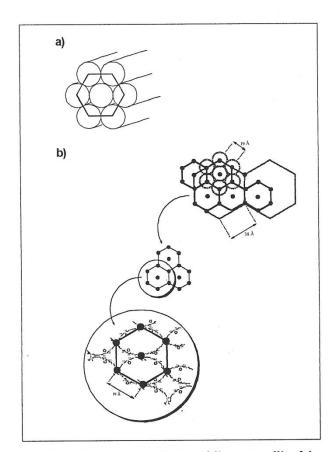


Fig. 6. a) Cylindrical self-assemblies crystallized in a two-dimensional hexagonal array and b) Schematic model representing the hexagonal (2D) arrangement of the nanostructured domains in MS material.

sional hexagonal structure consisting of cylindrical self-assemblies crystallized in a hexagonal lattice (Figure 6a) [43, 44]. On this base, we assigned the most intense peak (0.38 Å⁻¹), the second one (0.66 Å⁻¹) and the small shoulder to the first, second and third Bragg reflections in accordance to the 2D-hexagonal structure. For a two-dimensional hexagonal structure, the lattice parameter (a = distance between centers of adjacent cylinders) is related to the most intense diffraction peak as follows: $q_{max} = 4\pi/a\sqrt{3}$. From the q_{max} value (0.38 Å^{-1}) the distance a was calculated as 19 Å, which was again attributed to the lengh of the curved organic bridge. Then, the basic structure could be interpreted as inorganic domains arranged in a hexagonal disposition separated 19 Å by organic domains (curved bridges). An additional and less intense peak (0.20 Å-1) was also detected in the spectrum. Based on a hexagonal structure, this pattern corresponds to a distance of 36 Å which was attributed to the lengh of about two organic bridges. In this way, it could be attributed to the first Bragg reflection corresponding to a secondary and spatially less extended hexagonal structure.

A schematic model representing the hexagonal array and the calculated distances of the nanostructured domains is shown in Figure 6b. Spheres represent inorganic domains which are the scattering elements (high-electron density centers) of the structure. These domains are ar-

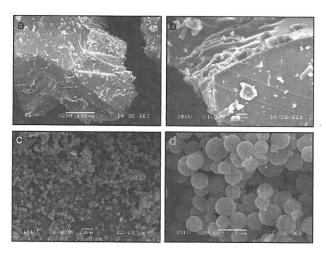


Fig. 7. SEM micrographs of a), b): BS material; c), d) MS material.

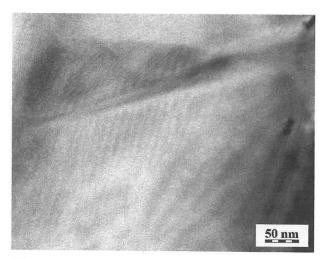


Fig. 8. TEM image of the MS bridged silsesquioxane.

ranged into a hexagonal array as shown in the Fig. Dashed circles and small hexagons have been traced to visualize the hexagonal system. Big and dashed hexagons intend to show the secondary hexagonal arrangement arose from the extension of the basic structure. All inorganic domains have a similar hierarchy in the structure meaning that similar structures of dashed circles and hexagons can be shifted by arbitrarily selecting a set of inorganic domains separated by 19 Å, at the centers of cylinders. The local nanostructure is visualized by the magnification of one small hexagon shown in the Figure 6b. All inorganic domains are separated by a distance of 19 Å corresponding to the lengh of the curved organic bridge. The ultrasound assisted sol-gel synthesis led to a much better nanostructuration of the hybrid material

in comparison to the material obtained without this irradiation (BS sample). The high definition of the SAXS spectrum enabled us to propose a more reliable structure for the cavities generated in the microspheres.

Figure 7 shows SEM photographs corresponding to the obtained materials. The BS material was a compact solid that did not exhibit any measurable porosity (mass density: 1.20 g/mL) (Figure 7a and 7b). On the other hand, the MS material (Figure 7c and 7d) is formed by spherical microparticles with low coalescence. The size distribution exhibited a very low polydispersity with a mean particle size of $3.4 \pm 0.2 \text{ mm}$ (as obtained by image analysis).

Figure 8 shows a TEM image of the BS. Small ordered regions with a lamellar structure co-exist with regions that do not exhibit any particular feature in the image. The characteristic thickness of a lamella lies in the range of 50-100 Å involving the stacking of a few basic units.

4. Conclusions

Bridged silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of a bridged precursor synthesized by the stoichiometric reaction of glycidoxypropyl (trimethoxysilane) with cyclohexylamine exhibit a nanostructuration as evidenced by SAXS and TEM.

For the hybrid material synthesized without ultrasonic irradiation (BS sample), at least a fraction of inorganic domains is self-organized as cis-syndiotactic ladder structures as evidenced by ²⁹Si NMR spectra. Organic bridges extending between two ladders are curved to accommodate the cyclohexyl groups in the structure. This leads to the formation of elongated organic channels bounded by inorganic ladders. The repetition of this structure leads to a foil of alternating inorganic ladders and organic channels in BS material.

Moreover, a novel and versatile self-assembly process of a bridged precursor assisted by ultrasonic irradiation leads to the formation of nanostructured hybrid microspheres. In MS material, inorganic domains were arranged in a twodimensional hexagonal system. Basic building blocks were cavities with cross sections formed by four organic bridges (shared by two cavities) and four inorganic domains (at the intersection of four cavities).

The presence of hydroxyls, tertiary amines and ether groups in the organic channels makes these hybrids excellent hosts of small organic molecules capable of forming H-bonds. Work in this direction is currently in progress.

Acknowledgements: The financial support of the following institutions is gratefully acknowledged: National Research Council (CONICET, Argentina), National Agency for the Promotion of Science and Technology (ANPCyT, Argentina, PICT 14738-03), University of Mar del Plata, and the Grant Agency of the Czech Republic (project 203/05/2252). INTEMA and the Institute of Macromolecular Chemistry acknowledge the support of the European Network of Excellence Nanofun-Poly for the diffusion of their research results.

References

- [1] K. J. Shea, D. A. Loy & O. W. Webster, Chem. Mater., 1, 512, (1989).
- [2] K. J. Shea, D. A. Loy & O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., 114, 6700, (1992).
- [3] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot & M. Wong Chi Man, Chem. Mater., 4, 1217,(1992).
- [4] D. A. Loy & K. J. Shea, Chem. Rev., 95, 1431, (1995).
- [5] P. Judeinstein & C. Sanchez, J. Mater. Chem., 6, 511, (1996).
- [6] G. Červeau & R. J. P. Corriu, Coord. Chem. Rev., 178-180, 1051, (1998).
- [7] R. J. P. Corriu, Polyhedron, 17, 925, (1998).
- [8] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli & O. M. Yaghi, Chem. Mater., 11, 2633, (1999).
- [9] R. J. P. Corriu, Angew. Chem., Int. Ed., 39, 1376, (2000).
- [10] G. Cerveau, R. J. P. Corriu & E. Framery, J. Mater. Chem., 10, 1617, (2000).
- [11] G. Cerveau, R. J. P. Corriu & E. Framery, Polyhedron, 19, 307, (2000).
- [12] K. J. Shea & D. A. Loy, Acc. Chem. Res., 34, 707, (2001).
- [13] K. J. Shea & D. A. Loy, MRS Bull., 26, 368, (2001).
- [14] K. J. Shea & D. A. Loy, Chem. Mater., 13, 3306,(2001).
- [15] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, P. Dieudonné, M. Wong Chi Man, J. L. Bantignies, J. L. Sauvajol & C. Bied, J. Mater. Chem., 15, 4943, (2005).
- [16] J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, G. Arrachart, M. Wong Chi Man & C. Bied, New J. Chem., 29, 653, (2005).
- [17] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, P. Dieudonné, J. L. Bantignies & J. L. Sauvajol, Chem. Eur. J., 11, 1527, (2005).
- [18] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna & O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc., 122, 5660, (2000).
- Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink,
 D. A. LaVan & C. J. J. Brinker, J. Am. Chem. Soc., 122, 5258, (2000).
- [20] H. Mori, M. G. Lanzendörfer & A. H. E. Müller, Macromolecules, 37, 5228, (2400).

- [21] B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, P. Delord & M. Nobili, Angew. Chem. Int. Ed., 38, 3172, (1999).
- [22] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man& C. Bied, J. Am. Chem. Soc., 123, 1509, (2001).
- [23] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J. L. Bantignies, P. Dieudonné & J. L. Sauvajol, J. Am. Chem. Soc., 123, 7957, (2001).
- [24] O. J. Dautel, J. P. Lère-Porte, J. J. E. Moreau & M. Wong Chi Man, Chem. Comm., 2662, 2003.
- [25] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man& C. Bied, Chem. Eur. J., 9, 1594, (2003).
- [26] C. Bied, J. J. E. Moreau, L. Vellutini & M. Wong Chi Man, J. Sol-Gel. Sci. Tech., 26, 583, (2003).
- [27] J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J. L. Bantignies, P. Dieudonné & J. L. Sauvajol, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 203, (2004).
- [28] J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, C. Bied & M. Wong Chi Man, J. Mater. Chem., 15, 3929, (2005).
- [29] J. C. Jeong, J. Lee & K. Cho, J. Control. Release, 92, 249, (2003).
- [30] S. Liu, X. Lang, H. Ye & S. Zhang, J. Eur. Polym. J., 41, 996, (2005).
- [31] H. E. Romeo, M. A. Fanovich, R. J. J. Williams, L. Matijka, J. Pleštil & J. Brus, Macromol. Chem. Phys., 208, 1202, (2007).
- [32] D. F. Peppard, W. G. Brown & W. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 73, (1946).
- [33] A. Serier, J. P. Pascault & T. M. Lam, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 29, 1125, (1991).
- [34] E. Rikowski & H. C. Marsmann, Polyhedron, 16, 3357, (1997).
- [35] F. J. Feher & K. D. Wyndham, Chem. Commun., 323, (1998).
- [36] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller & J. W. Ziller, *Organomet.*, 10, 2526, (1991).
- [37] M. Unno, S. B. Alias, M. Arai, K. Takada, R. Tanaka & H. Matsumoto, Appl. Organomet. Chem., 13, 303, (1999).
- [38] F. J. Feher, D. Soulivong & A. G. Eklund, Chem. Commun., 399, (1998).
- [39] F. J. Feher, D. Soulivong & F. Nguyen, Chem. Commun., 1279, (1998).
- [40] F. J. Feher, D. A. Newman & J. F. Walzer, J. Am. Chem. Soc., 111, 1741, (1989).
- [41] L. Matijka, O. Dukh, J. Brus, W. J. Simonsick Jr. & B. Meissner, J. Non-Cryst. Solids, 270, 34, (2000).*
- [42] A. Shimojima & K. Kuroda, Chem. Record, 6, 53, (2006).
- [43] P. Alexandridis, U. Olsson & B. Lindman, Langmuir, 14, 2627, (1998).
- [44] A. Domján, G. Erdödi, M. Wilhelm, M. Neidhöfer, K. Landfester, B. Iván & W. Spiess, *Macromolecules*, 36, 9107, (2003).

Manuscrito recibido el 17 de abril de 2009. Aceptado el 30 de abril de 2009.

IV COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

LAS ACADEMIAS EN LA ACTUALIDAD: RELACIÓN CON LA SOCIEDAD, LA EDUCACIÓN Y LA UNIVERSIDAD; SU AYUDA EN LA TAREA DE CONSTRUCCIÓN DE UN MUNDO CIVILIZADO PERMANENTE DE PAZ Y BELLEZA

Horacio C. Reggini

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Académico Titular de la Academia Nacional de Educación Académico Titular de la Academia Argentina de Letras.

Académico Titular de la Academia Argentina de Artes y Ciencias de la Comunicación

Resumen

Este trabajo apunta a examinar el papel de las academias en la actualidad; en especial, su relación con la sociedad, la educación y la universidad, y su tarea innovadora para ayudar en la construcción de un mundo civilizado permanente de paz y belleza. Señala además algunos aspectos destacables del uso reciente de las computadoras.

Palabras clave: Academias, Sociedad, Educación, Universidad.

Abstract

The academies at present: relation with society, education and university; its help in building a permanent civilized world of peace and beauty. This paper aims to analyze the role of academies and its relationship with society, education and university, as well as its innovative task to help building a permanent civilized world of peace and beauty. It also points out some consequences of the new computer environments.

Key words: Academies, Society, Education, University.

Introducción

Al fin de la epidemia de la fiebre amarilla en 1871, floreció, en Buenos Aires, una secuela de emprendedoras asociaciones, entre ellas: la Sociedad de Ensayos Literarios, el Círculo Literario Científico y la Academia Argentina de Ciencias, Letras y Artes. Todas nacidas en esa década, un período efímero pero fructífero y determinante para el desarrollo de la cultura en el país, al fomentar el estudio paralelo de la ciencia y la creación artística.

Deseo aquí referirme a los ilustres intelectuales que en ese período se movieron con la habilidad y el carácter de una generación decidida a modelar el país a la medida de sus sueños, conocida luego como *la generación del 80*.

Ángel Gallardo

Como ejemplo de uno de ellos, voy a narrar algunos hechos de la vida y obra de Ángel Gallardo. En su persona se encarnaron las tensiones propias de su tiempo, el influjo de las ideas liberales, las crisis económicas e institucionales del estado naciente, la conquista del desierto, la inmigración y el sentido de estar esa generación unida trabajando por un mundo más bello y en mayor paz, condiciones todas que deseo reivindicar al final de mi exposición como esenciales para los objetivos de las academias del presente.

Es una circunstancia feliz para mí citar a Ángel Gallardo (1867-1934), ya que es un antecesor del amigo académico a quien debemos agradecer principalmente la idea y la organización de

estas jornadas sobre Artes, Humanidades y Ciencias: Jorge Emilio Gallardo (1968), descendiente de una familia en la que se conjugó el interés por la ciencia, las letras y el arte; es poeta, crítico, conocedor de la cultura americana y también aficionado a la entomología. Recuerdo que cuando hace un par de años le dije que estaba investigando sobre Eduardo Ladislao Holmberg (1852-1937), él me contó que cuando era chico, tenía un gran retrato de Holmberg en su dormitorio y que leía afanosamente el libro El joven coleccionista de Historia Natural en la República Argentina. Esa espléndida y divertida obra de Holmberg había sido impresa por orden del Ministro de Instrucción Pública Joaquín V. González, en 1905, y puede leerse este párrafo en la introducción: "debe ser prerrogativa de los hombres de talento, el no encasillarse demasiado en un formalismo grave y a veces estéril, cuando todo sonríe en la materna, santa y sublime Naturaleza".

Ángel Gallardo fue una figura representativa de su época. Nació en Buenos Aires el 19 de noviembre de 1867. Muy pronto aprendió varios idiomas extranjeros que le fueron muy útiles. Su escuela secundaria la cursó en el Colegio Nacional de Buenos Aires, donde tuvo como profesor a Carlos Berg, naturalista de origen ruso, que ejerció una gran influencia sobre su vocación por las ciencias naturales.

Terminado el bachillerato, Gallardo se inscribió como alumno de Ingeniería; rindió la última materia en 1892 y se recibió con diploma de honor en 1894. Gallardo, que efectuó viajes periódicos a Europa, no perdió oportunidad de visitar laboratorios y asistir a conferencias que le permitieron conocer y dialogar con quienes ocupaban los primeros lugares en la ciencia. A la vuelta del primer viaje (1895-1896), fue elegido presidente de la Sociedad Científica Argentina, a la que se había asociado en 1886.

Para celebrar los 25 años de vida de la Sociedad Científica Argentina organizó el "Congreso Científico Latinoamericano", que tuvo lugar en Buenos Aires, en abril de 1898. Gallardo dijo en su discurso al inaugurar el Congreso: "Si son reconocidamente convenientes los congresos en los centros más civilizados, cuyos hombres de ciencia se encuentran continuamente en fácil contacto, donde funcionan vigorosas sociedades e instituciones científicas que los acercan y vinculan, cuánto más útiles y necesarios serían estos congresos entre nosotros. [...] Si no queremos caer en una barbarie civilizada, [...] necesitamos fomentar inteligentemente nuestras escuelas, enriquecer bibliotecas, fundar y dotar laboratorios, dar elementos de trabajo a los observatorios y museos, facilitar las publicaciones científicas".

Fue director del Museo Nacional de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, sucediendo a Florentino Ameghino desde 1911 hasta 1916, cuando fue designado Presidente del Consejo Nacional de Educación (no dudó en aceptar ese cargo desde el cual impulsó en los colegios el estudio de las ciencias naturales). Luego, en 1921, el presidente Hipólito Yrigoyen lo nombró Embajador en Roma y, desde 1922 a 1928, fue designado Ministro de Relaciones Exteriores y Culto por el presidente Marcelo T. de Alvear. Gallardo no eludió estos cargos de naturaleza política, que enaltecieron a la ciencia, no obstante algunos científicos pensaron equivocadamente más adelante que no eran funciones adecuadas para ellos. En 1927 sucedió a Holmberg como presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, a la que había ingresado en 1905.

Le cupo el alto honor de ser elegido por unanimidad de votos, Rector de la Universidad de Buenos Aires en la Asamblea Universitaria de 1932. Gallardo, al fallecer, en 1934, era miembro también de las Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria y de la Academia Nacional Ciencias de Córdoba, además de la Academia Argentina de Letras y Académico Honorario del Instituto del Museo de la Universidad Nacional de La Plata.

He querido mencionar todos estos antecedentes de Ángel Gallardo ya que compendian con brillo la trayectoria de un académico genuino, que estimo siempre es útil y valioso recordar como ejemplo para todos los académicos. Valoró con amor todos los saberes y rechazó, como Sarmiento, la pobreza de la ignorancia. Supo integrar funciones diversas y dar continuidad a conceptos dicotómicos: lo objetivo y lo subjetivo, lo racional y lo irracional, la solemnidad y el humor. Me gustaría afirmar que la única licencia honrada y demostrable de un académico es la que se posee en virtud del desempeño; en un académico no hay distinción entre vida privada y vida pública.

La ciencia y la técnica

Ángel Gallardo defendió la ciencia sin consideraciones hiperbólicas. Su actitud ante diversas circunstancias me da pie para continuar con el punto siguiente.

Quiero referirme a la importancia algo desmedida que se atribuye en algunas ocasiones a la ciencia y la técnica en la educación, en desmedro de las humanidades. Se dice, por ejemplo, que si se aplicara un enfoque científico-técnico a las maneras de gobernar a los países, desaparecerían los problemas del mundo. No obstante mi formación, creo que ese pensamiento simplista es equivocado. Supone que el universo complejo de las emociones y de las acciones colectivas puede

ser entendido y controlado por una serie de principios racionales todavía no descubiertos.

La ciencia acostumbra a simplificar la complejidad de una situación descomponiéndola en partes. Admite que muchos factores distintos pueden afectar un resultado, pero que siempre puede ser posible llegar a detectarlos en etapas sucesivas cada vez más profundas.

El mundo hipotético de los hechos científicos contrasta con la realidad azarosa de las instituciones y de los individuos. Una parte considerable del mundo real no puede encuadrarse fácilmente dentro de las reglas y de los métodos racionales de la ciencia. En el campo de la vida surgen continuamente interrogantes éticos, consideraciones complicadas de justicia, de compasión y de amor, por citar sólo algunas particularidades humanas.

Cuando es necesario resolver algunas cuestiones personales o determinados problemas sociales, ayuda por supuesto una formulación clara y ordenada de todas las cuestiones en discusión, de las alternativas posibles y de las respectivas consecuencias, pero resulta utópico creer que existe una única solución óptima puramente racional. De hecho, algunos sistemas sociales apoyados en bases muy técnicas y alentados por el mito del progreso indefinido, no condujeron a los paraísos planeados.

Indudablemente, el manejo del mundo complejo en que vivimos, demanda más estudios de ética, de historia, de literatura, de arte y no sólo, en forma predominante, más ciencia y técnica. Más oportuno que introducir más ciencia y técnica en el campo educativo, sería analizar la indeseable fragmentación del conocimiento, el uso indebido de la innovación técnica, la perniciosa irrupción de los grandes medios de difusión en la serenidad requerida para enseñar y aprender, y la exagerada promoción de la evaluación y la eficiencia económica en las escuelas y universidades.

Las universidades y la unidad de la cultura

Los egresados de una educación universitaria genuina deberían ser capaces de contemplar el conflicto de las denominadas "dos culturas" de C. P. Snow, como un episodio histórico curioso, hoy anticuado y pasado de moda. Es bien conocido el tema "The Two Cultures" de Snow publicado en 1956 y en 1959; aunque al principio la reacción a las ideas de Snow fue modesta, al cabo de pocos meses se trasformó en una avalancha. El propio Snow comentó: "Al final del primer año empecé a sentirme incómodamente como un aprendiz de brujo. [...] Una catarata de notas transformó a la frase 'las dos culturas' en un lugar común; se puso de moda hablar del divorcio

entre los científicos y los humanistas; pronto se amplió el marco de referencia, incluyendo en el campo de los 'científicos', a ingenieros, químicos, agrónomos, médicos, etc. (los 'tecnócratas'), mientras que entre los 'humanistas', se enlistaron a artistas, historiadores, filósofos, escritores, etc. (los 'intelectuales')". Ante el asombro de Snow, "...que vio a sus 'dos culturas' transformarse en dos monstruos semejantes, la separación que originalmente describió entre ellas se transformó, en unos casos, en abismo y, en otros, en trinchera a través de la cual se peleaba una guerra sucia".

Snow resumió sus ideas en 1963, cuando publicó una segunda mirada a su conferencia de 1959, con las siguientes palabras: "En nuestra sociedad (o sea, en la sociedad occidental avanzada) hemos perdido hasta la pretensión de poseer una cultura común. Las personas educadas con la mayor intensidad de que somos capaces ya no pueden comunicarse unas con otras en el plano de sus principales intereses intelectuales. Esto es grave para nuestra vida creativa, intelectual y especialmente moral. Nos está llevando a interpretar mal el pasado, a equivocar el presente y a descartar nuestras esperanzas en el futuro. Nos está haciendo difícil o imposible elegir una buena acción. [...] La solución a este atolladero es la educación, tanto en escuelas y colegios como en universidades».

He traído a la memoria la controversia originada hace más de medio siglo por las "dos culturas" de Snow porque no sólo continúa vigente, sino por ser de extrema gravedad y urgencia. En nuestros medios académicos y culturales más elevados, la comunicación entre los denominados científicos y humanistas no es difícil, sino que prácticamente no existe. Pareciera que existe burla e intolerancia y, a veces, franca animosidad entre miembros egresados de ambos bandos. En lugar de la curiosidad y el deseo espontáneos de contemplar al mundo a través de los anteojos del lado opuesto, tanto científicos como humanistas rechazan tal opción y reiteran posiciones inexpugnables, recreando así la postura de los profesores de la Universidad de Pisa, que rehusaron la invitación de Galileo Galilei (1564-1642) a mirar el cielo por medio de su telescopio.

Es vital que la educación superior en la Argentina cumpla realmente con su cometido formal, que sea educación, en lugar de adoctrinamiento, simple reiteración o puro condicionamiento; y que sea superior, o sea que rebase en forma significativa el nivel profesional. Ojala las academias pudieran también contribuir a retornar al concepto original de universidad, que implica la idea de universalidad; de tratar de trans-

formar a la universidad en una casa de educación y cultura, de alejarla hasta donde se pueda de una mera fábrica de títulos. En la medida en que esto no suceda, la educación superior estará fracasando en sus obligaciones.

La producción de bienes inmateriales

Pareciera que también a la computadora se le hace jugar un papel central en las discusiones del presente; sin embargo, no obstante su extensa cobertura, creo oportuno comentar un aspecto de ella que creo que es innovador e importante.

No puede desconocerse que la ejecución práctica de los procedimientos creados por el hombre está siendo relegada cada vez más a la habilidad creciente de las máquinas cibernéticas. Esta circunstancia nueva no sólo está determinada por la forma de producir bienes culturales, sino también por el modo en que se multiplican y difunden. Cuando se habla de medios (media o mass-media), su característica fundamental no es el tipo de tecnología utilizada (prensa, radio, cine, televisión), sino precisamente la manera como irrumpen sus mensajes. La estructura de producción condiciona en cada caso el modo de multiplicar y difundir los mensajes, la manera de percibirlos y la modificación que ocasionan en las conductas de los receptores. De manera recíproca también esa estructura influye en la forma de producir los mensajes.

A las obras de arte no se las incluye entre los medios principalmente por ser obras únicas o casi únicas, y no porque en su realización no se utilicen técnicas avanzadas. Esta limitación en su número restringe su llegada, ya que el acceso público se debe realizar mediante visitas a bibliotecas o museos y el acceso privado se hace en colecciones relativamente exiguas.

Los medios se nos presentan cuando la producción es masiva y puede, potencialmente, llegar a muchos, como ocurre con la prensa, la radio, el cine y la televisión. También se caracterizan por suministrar información en general temporaria, es decir, que una vez consumida desaparece y es reemplazada por nueva información, provista otra vez por esos medios.

Lo que ocurre hoy supera las limitaciones de la producción de los medios clásicos, ya que se difunde en el ciberespacio y se apoya en la teleinformática, una tecnología de propiedades distintas de las anteriores, que ha modificado el paradigma de acceso a la información y al conocimiento. Ahora gran volumen de información permanece en el ciberespacio esperando ser consultada por muchos una y otra vez y es accesible prácticamente desde cualquier punto y en cual-

quier momento. Se cambia drásticamente la forma de producir, y se facilita la creación colectiva, lo que incide también en la génesis de ideas y conceptos.

Esta situación no ha surgido de la nada, sino que es consecuencia de una evolución paulatina. En la antigüedad, la forma de producir obras inmateriales, científicas o artísticas, consistía en la realización de una o pocas copias para uso personal o para conservarlas en un reducido número de bibliotecas, museos o colecciones privadas. En la Edad Media, artistas anónimos trabajaban colectivamente para construir catedrales y para decorarlas con pinturas y esculturas para disfrute social. En el Renacimiento aparecieron artistas renombrados, patrocinados por mecenas que utilizaban las obras de arte para decorar sus palacios y reforzar su prestigio. Más tarde con el surgimiento de la burguesía, la pintura, la escultura, la literatura, etc., alcanzaron la categoría de artes liberales, no tanto por la manera de producirlas, aisladamente o en escuelas, sino por la naturaleza de los productos respectivos que adquirieron categoría de mercancías, al difundirse en el mercado como si se tratase de bienes materiales. Las piezas únicas restringían la oferta, y el precio dependía de la demanda, mayor o menor de acuerdo con la difusión y el interés despertado para poseerlas.

En el presente, algunas innovaciones de vanguardia permiten su difusión masiva que las alejan de la consideración de obras de arte estimadas como piezas únicas, y las acercan a aspectos de difusión, masiva o selectiva, según lo determinen los receptores de los mensajes contenidos en ellas. Resulta, entonces, que esas obras pierden también el carácter de mercancía y plantean un conflicto con las reglas presentes del mercado, ya que algunos de los actuales gestores del arte o de la ciencia están habituados a traficar con las obras inmateriales como si se tratara de bienes materiales, y tienen dificultades de hacerlo si se las considera como bienes inmateriales.

El panorama señalado se basa en las computadoras y en las redes de comunicación que hacen posible la construcción del ciberespacio. Las redes de las computadoras cerradas o propietarias, que aparecieron pronto, fueron poco a poco superadas por las actuales redes abiertas y públicas. La característica esencial de estas segundas es su simetría, en contraposición con la estructura de difusión empleada por los medios clásicos que por su naturaleza ofrecen sólo redes de comunicación asimétricas.

En las *redes asimétricas* o *jerárquicas*, sólo hay uno, o muy pocos emisores que elaboran y difunden la información frente a una plu-

ralidad de receptores que reciben, pasivamente, la información emitida. Las redes simétricas, en cambio, tienen una organización más participativa, al estar formadas por infinidad de nodos que pueden funcionar tanto de receptores como de emisores, desde los que cada uno se puede comunicar con todos los demás y acceder al total de la información depositada en la red. Con esta estructura se consigue, potencialmente, un posible enriquecimiento de la red al permitir a los usuarios disponer de iniciativas, desarrollarlas y difundirlas libremente. Además, al poseer la red de grandes repertorios de información y de sofisticadas herramientas es posible su empleo para experimentar y cooperar en la concepción y realización de nuevas ideas como pocas veces ha sucedido hasta ahora. Esta facilidad en la producción artística, científica y tecnológica de bienes inmateriales conduce también a mejorar la producción industrial de bienes materiales.

Cada vez más los oficios son sustituidos en las tareas rutinarias por dispositivos cibernéticos. Se está construyendo una suerte de sociedad del conocimiento donde observamos dos características esenciales: la primera es que ahora la información -los bienes inmateriales- no necesariamente reside en el sistema nervioso del hombre, sino que puede permanecer, circular y ser interpretada por máquinas; la segunda, que no se destruye con el uso y que es posible hacer un número infinito de copias a un costo prácticamente nulo. En este nuevo marco estamos arribando a una etapa en la que la actividad principal del hombre puede llegar a ser la creatividad en todas sus facetas: artísticas, científicas y tecnológicas. Con esta actividad podría producirse abundantes bienes inmateriales que, depositados en el ciberespacio, permitirían no sólo acceder a la contemplación y disfrute de la obra cultural, sino también a utilizar plenamente todo el saber previo de la humanidad a fin de crear nuevos conocimientos. Vemos que las consecuencias derivadas no sólo se refieren a la forma de hacer y difundir el arte y la ciencia en la producción de los llamados bienes inmateriales, sino que intervienen también en la producción y distribución de los bienes materiales, y en la construcción de una posible sociedad más humana.

Hacia la paz y la belleza

Voy a finalizar este trabajo en relación con los objetivos de las academias, citando unos párrafos de Ricardo Rojas (1882-1957), gran intelectual americanista de la generación del Centenario, rector de la Universidad de Buenos Aires en el período 1926-1930, que me hizo conocer

gentilmente el académico Horacio Castillo, de la Academia Argentina de Letras.

En 1930, un editor le pidió a Ricardo Rojas que hiciera un prólogo para el libro *Corazón de Asia* que había decidido publicar en castellano. El autor de ese libro, Nicolás Roerich, era según Ricardo Rojas, una personalidad extraordinaria; consideraba además que su obra de escritor y de pintor lo distinguía como una de las más singulares figuras del mundo internacional de entonces.

Para honrar a Roerich se había erigido en New York el museo con su nombre (Roerich Museum), que tenía como miembros honorarios a cultores de todas las artes (entre ellos: Bernard Shaw de Inglaterra, Rabindranath Tagore de la India, Ricardo Rojas de la Argentina...); ellos acompañaban a Roerich al proponer el entendimiento de los pueblos por medio de la belleza y al sostener que el arte es un lenguaje universal. Rojas accedió a la solicitud del editor y escribió sus opiniones en una carta-prólogo: "...la ciencia, el comercio, la política, dividen muchas veces, y cuando acercan es para unir intereses transitorios o formas superficiales del vivir cotidiano. El arte, en cambio, expresa como los idiomas el genio íntimo de cada razón, desde su emoción geográfica hasta su intuición religiosa, pero no aísla como los idiomas, puesto que la belleza se manifiesta en símbolos accesibles a todos los hombres". Esta idea trascendental inspira la acción social y la creación espiritual de Roerich.

Ricardo Rojas afirmaba que Roerich "...realizaba una contribución a aquel silencioso esfuerzo espiritual que hoy hace el mundo por la solidaridad de los hombres en la belleza y el bien; pero la América del Sur deberá ser un protagonista de la nueva edad, con su propio mensaje y sus mensajeros".

Aunque lo que voy a decir a alguien le puede parecer ingenuo de mi parte, yo le respondería con Jorge Luis Borges: "Ojala mis palabras fuesen proféticas". Creo que después de haber estado cerca del sentir de Ricardo Rojas, los académicos deberíamos poner el acento en un respeto mayor por los demás, un saber genuino de las propias raíces, un valorar y admirar siempre a la naturaleza, y el más justo conocimiento general de las ciencias y de las artes y de la aventura humana; deberíamos comprometernos mejor con la evolución de la sociedad y aceptar con realismo el desafío de la incertidumbre, bregando por que nuestras disciplinas ocupen el lugar apropiado que los nuevos tiempos demandan, y que la educación provea el criterio y la introversión necesarios, no para que el futuro vuelva a ser no lo que era sino para que sea un futuro mejor.

Ideas como las de Roedich y las expresadas finalmente también deberían calar hondo en el pensamiento de nuestras academias.

[El presente texto está basado en una conferencia pronunciada por el autor en las Pri-

meras Jornadas sobre Artes, Humanidades y Ciencias (La Cultura es Una; Puentes entre disciplinas), Buenos Aires, 24 de marzo de 2008].

Manuscrito presentado el 26 de marzo de 2008. Aceptado el 8 de agosto de 2008.

57 Fe-MÖSSBAUER STUDY OF A Fe $^{11}_{4}$ O $_{4}$ CUBANE-LIKE MOIETY

Roberto C. Mercader^a and Enrique J. Baran^{b,*}

^aDepartamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, and IFLP (CONICET), 1900 La Plata, Argentina.

b Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET, UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad
Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900 La Plata, Argentina.

(Email: baran@quimica.unlp.edu.ar)

Abstract

The room temperature 57 Fe-Mössbauer spectrum of $[C(NH_2)_3]_8[Fe(cit)_4].8H_2O$, a Fe(II)/citrate complex, containing a cubane-like Fe_4O_4 arrangement, has been recorded and analyzed. The obtained hyperfine parameters, coherent with the structural and electronic features of the compound, reveal that the electronic density of the Fe(II) cations is slightly distorted over the metallic sites.

Keywords: Fe^{II}₄O₄ cubane; structural peculiarities; ⁵⁷Fe-Mössbauer spectra.

Resumen

Estudio Mössbauer de 57 Fe de una unidad $Fe^{II}_{4}O_{4}$ tipo cubano. Se registró y analizó el espectro Mössbauer de 57 Fe a temperatura ambiente de un complejo de Fe(II)/citrato de composición $[C(NH_{2})_{3}]_{3}[Fe(cit)_{4}].8H_{2}O$, conteniendo una unidad $Fe_{4}O_{4}$ tipo cubano. Los parámetros hiperfinos obtenidos, coherentes con las características estructurales y electrónicas del compuesto, revelan que la densidad electrónica sobre los cationes Fe(II) no se distribuye uniformemente sobre los sitios metálicos.

Palabras clave: cubano Fe₄O₄; peculiaridades estructurales; espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe.

1. Introduction

Metal complexes possessing M_4S_4 or M_4O_4 cubane-like arrangements generated much interest lately due to their biological relevance [1,2]. Recently, a number of citrato complexes of this type, containing M_4O_4 moieties (with M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni and Zn), stabilized as salts of the guanidinium cation have been prepared and structurally characterized [3]. From these compounds, those containing Mn(II) and Fe(II) seems to be specially interesting from the biological point of view. To attain a wider insight into their

about systematic studies on both compounds.

In this note, we present the results of

the investigation of the ⁵⁷Fe-Mössbauer spectrum of the respective iron complex.

general physicochemical properties, we have set

2. Experimental

2.1. Synthesis of the complex

The preparation of the complex, of stoichiometry $[C(NH_2)_3]_8[Fe(cit)_4].8H_2O$, was performed as described by Hudson et~al.~[3], as follows: To a solution of citric acid (1.0 g, 5.2 mmol) in 40 mL of water, a solution of FeSO₄.7H₂O (1.44 g, 5.2 mmol) in 40 mL of water was added, immediately followed by a solution of guanidinium carbonate (3.78 g, 20.8 mmol) in 40 mL of water. The

*Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales fine crystalline powder, which separated from the solution after a few hours, was collected by filtration, washed with small portions of water and, finally, dried at the pump. Its structure was confirmed by X-ray powder diffractometry, with a Philips PW 1710 diffractometer, using Cu-K $_{\alpha}$ radiation. Because small amounts of Fe(III) impurities –revealed by the spectroscopic studies- were always present in all the samples prepared over several trials, it was impossible to attain a totally pure compound even performing the synthesis under strict anaerobic conditions.

2.2. Mössbauer spectra

Room temperature Mössbauer spectra were taken in transmission geometry using a conventional constant acceleration spectrometer of 512 channels with a 10 mCi nominal activity $^{57}\text{Co}\underline{Rh}$ source, in transmission geometry. The absorber was a powdered sample of about 98 mg.cm-², calculated after the method described by Long et al. [4] that yields the optimum absorber thickness. The hyperfine parameters were obtained by fitting the data to lines of Lorentzian shape using a least-squares computer code with constraints. Isomer shifts were calibrated against an $\alpha\text{-Fe}$ foil at room temperature.

3. Results and discussion

Citric acid (Figure 1) is a hydroxo polycarboxylic acid which in the present case acts as a quadridentate ligand against the Fe(II) cation, participating in the generation of the cubane-like Fe₄O₄ structure. As seen in this figure, the individual citrate units have arms of two sorts. If we identify the two -CH₂-COO arms as a and the single -COO arm as b it will be possible to describe the Fe(II) coordination in a more precise way. Around each Fe(II) cation in the [Fe₄(cit)₄]⁸ units, the three O-positions in the cube originated in deprotonated OH-groups of the acid, whereas each Fe(II) cation is additionally associated with a-type arms from two separate citrate ligands and a **b**-type arm from a third. All the six Fe(II)-O distances are very similar and the geometry around Fe(II) is intermediate between octahedral and trigonal-prismatic [3].

Magnetic susceptibility measurements show the presence of high-spin, weakly antiferromagnetically coupled Fe(II) centers, with the $\mu_{\rm eff}$ values remaining practically constant at 10.05 μ B, per Fe₄, between 300 and 100 K. The very weak coupling is also evident from the low J-value of about -0.43 cm⁻¹ [3].

Figure 2 displays the ⁵⁷Fe-Mössbauer spectrum of one of the investigated samples. The

spectrum exhibits seemingly two quadrupole split signals of very different relative areas. The main one could not be fitted with only one doublet of Lorentzian line-shape; it required two doublets of similar parameters. According to the values of the fitted hyperfine parameters shown in Table I, these data arise from iron cations at three hyperfine sites and in two oxidation states, Fe(II) and Fe(III).

Because the four Fe(II) environments are totally equivalent according to the structural analysis [3], the two Fe(II) doublets should not have very similar parameters; they should be coincident. Therefore, the manifestation of two

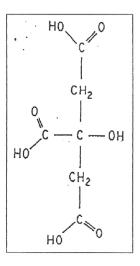


Fig. 1. Schematic structure of citric acid.

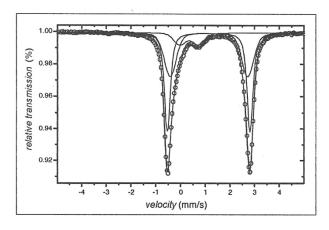


Fig. 2. Room temperature Mössbauer spectrum of $[C(NH_2)_3]_8[Fe(cit)_4].8H_2O$. Experimental data are shown by circles. The solid line is the result of the least-square fitting described in the text. The thinner lines are the individual quadrupole doublets that make up the calculated spectrum shown in the thicker solid line.

Table I. Hyperfine parameters of the three quadrupole sites that makes up the Mössbauer spectrum of $[C(NH_2)_3]_8[Fe(cit)_4].8H_2O$. The isomer shifts δ are referred to α -Fe at room temperature.

The numbers between parentheses are the uncertainties in the least significant figures of the reported value. A is the relative area of the respective quadrupole doublet.

-	$\delta \; (mm/s)$	Δ (mm/s)	A(%)	Γ (mm/s)
Doublet 1	1.15(1)	3.14(1)	39(4)	0.46(3)
Doublet 2	1.14(1)	3.35(1)	50(4)	0.25(2)
Doublet 3	0.35(1)	0.77(1)	11(2)	0.47(4)

Fe(II) Mössbauer signals with the same isomer shift, δ , but with different quadrupole splitting, Δ , indicates that the electronic distribution is not uniform over the metallic sites. These distortions may eventually originate in solid state effects likely related to the ordering of the guanidinium cations – and in the disordered water molecules existing in the unit cell [3]. The disorder is also reflected by the broader line-width at half maximum, $\Gamma = 0.46$ mm/s, of the less intense doublet.

The value for the isomer shift, $\delta=1.14\pm0.01$ mm/s, for these two sites lies clearly in the range expected for Fe(II) in octahedral or quasi-octahedral oxidic environments, usually found between 1.06 and 1.29 mm/sec [5,6]. The quadrupole splitting values are consistent with the high spin electronic configuration of these cations [7].

In addition to the Fe(II) signals, the current spectrum exhibits as well a third weak doublet. This is likely related to an Fe(III) impurity [5,7], which is probably generated by slow oxidation of the complex during or after its synthesis.

Finally, it is interesting to perform some comparisons of the isomer shift determined for the Fe_4O_4 cluster, with those known for similar

Fe $_4$ S $_4$ clusters from 4:4 ferredoxins. These values are always lower than in the present case. For example, the oxidized form, $3\text{Fe}^{\text{III}}1\text{Fe}^{\text{II}}$, shows values around 0.30 mm/sec, the intermediate form, $2\text{Fe}^{\text{III}}2\text{Fe}^{\text{II}}$, values of about 0.42 mm/sec, whereas in the reduced form, $1\text{Fe}^{\text{III}}3\text{Fe}^{\text{II}}$, they lie at around 0.57 mm/sec [1,8]. Besides, in the totally reduced form of rubredoxin, containing a $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_4$ moiety, a δ value of 0.65-0.70 mm/sec have been reported [1,8].

Acknowledgements

The support of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) and of the Universidad Nacional de La Plata is gratefully acknowledged. The authors are members of the Research Career from CONICET.

References

- [1] S.J. Lippard & J.M. Berg, Principles of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [2] E.J. Baran, Química Bioinorgánica, McGraw-Hill Interamericana de España S. A., Madrid, 1995.
- [3] T.A. Hudson, K.J. Berry, B. Moubaraki, K.S. Murray & R. Robson, *Inorg. Chem.* 45, 3549 (2006).
- [4] G.J. Long, T.E. Cranshaw & G.M. Longworth, Mössbauer Effect Refer. Data J. 6, 42 (1983).
- [5] F. Menil, J. Phys. Chem. Solids 46, 763 (1985).
- [6] R.C. Mercader, E.J. Baran & M. Weil, J. Phys. Chem. Solids 67, 1781 (2006).
- [7] J.R. Wright, W.A. Hendrickson, S. Osaki & G.T. James, Physical Methods for Inorganic Biochemistry, Plenum Press, New York, 1986.
- [8] C.L. Thompson, C.E. Johnson, D.P.E. Dickson, R. Cammack, D.O. Hall, U. Weser & K.K. Rao, Biochem. J. 139, 97 (1974).

Manuscrito recibido el 5 de febrero de 2009. Aceptado el 27 de marzo de 2009.



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 2008 - 2010

PresidenteDr. EDUARDO H. CHARREAU

Vicepresidente
Dr. ROBERTO E. CUNNINGHAM*

Secretario General Dr. ENRIQUE J. BARAN

Secretario de Actas Ing. ALBERTO PIGNOTTI

TesoreroDr. ROBERTO L. O. CIGNOLI

ProtesoreroDr. VÍCTOR J. YOHAI

*Falleció el 15 de octubre de 2008

ACADÉMICOS TITULARES

		Fecha de nombramiento
10		nombramiento
1.	Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2.	Doctor ALEJANDRO J. ARVIA	19-05-1973
3.	Doctor HORACIO H. CAMACHO	19-05-1973
4.	Doctor MARIO A.J. MARISCOTTI	25-04-1986
5.	Ingeniero HORACIO C. REGGINI	28-08-1987
6.	Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
7.	Doctor RODOLFO R. BRENNER	24-06-1988
8.	Doctor PEDRO J. AYMONINO*	30-06-1989
9.	Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
10.	Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
11.	Ingeniero FÉLIX J. LILLI	28-07-1995
12.	Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
13.	Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
14.	Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
15.	Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
16.	Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
17.	Doctor ROBERTO L.O. CIGNOLI	24-04-1998
18.	Ingeniero EDUARDO NÚÑEZ	28-08-1998
19.	Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
20.	Doctor JOSÉ R. GALVELE	29-06-2001
21.	Doctor JORGE V. CRISCI	27-07-2001
22.	Doctor ROBERTO P.J. PERAZZO	25-04-2003
23.	Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
24.	Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
25.	Ingeniero BRUNO V. FERRARI BONO	29-10-2004
26.	Doctor ROBERTO E. CUNNINGHAM**	26-11-2004
27.	Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
28.	Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
29.		01-06-2007
30.	· ·	01-06-2007
31.	Doctor CARLOS WASHINGTON RAPELA	01-06-2007
32.		31-08-2007
33.	Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
34.		25-04-2008
35.		27-06-2008
36.	Doctor FRANCISCO DE LA CRUZ	24-10-2008

^{*}Falleció el 5 de marzo de 2008

^{**}Falleció el 15 de octubre de 2008

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 Pierre Louis Lions, (París, Francia) Doctor Chintamani N. R. Rao (Bangalore, India), Doctor Frederick Sanger (Cambridge, Inglaterra).

*Falleció el 14 de agosto de 2008

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. Stipanicic** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires)

*Falleció el 12 de febrero de 2008

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 Cristián E. Gutiérrez (Philadelphia, Estados Unidos), Doctor Bernard L. Horecker (Fort Myers, Florida, Estados Unidos), Doctor Derek Horton (Washington D.C., Estados Unidos),

^{**}Falleció el 5 de diciembre de 2008

^{*}Falleció el 16 de enero de 2007

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, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor Ephraim Katzir (Tel-Aviv, Israel), Doctor Michio Kuriyagawa, (Kyoto, Japón), 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 Lluis 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), 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), Doctor Herbert W. Roesky (Göttingen, Alemania), Doctor Edmundo Rofman (París, Francia), Doctor Igor Saavedra (Santiago, Chile), Doctor-Ingeniero Agrónomo 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 Angel Virasoro (Roma, Italia), Doctor Gerd E.G. Westermann (Hamilton, Canadá), Profesor Robin C. Whatley (Aberystwyth, Gales), 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 Pedro Depetris (Córdoba) Doctor Ricardo N. Farías (S.M. de Tucumán), Ingeniero Alberto S.C. Fava (La Plata), Ingeniero PedroCarlos O. Fernández (Mendoza), 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), Doctora Noemí Walsöe de Reca (Ciudad de Buenos Aires), Doctor Roberto J.J. Williams (Mar d& Plata), Doctor Eduardo H. Zarantonello (Mendoza).

^{*}Designado Académico Titular en la Sesión del 27 de Junio de 2008 **Falleció el 14 de julio de 2008

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Norberto F. Fava Secretario: Dr. Roberto P. J. Perazzo

Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Gustavo Corach, Dr. Ricardo Durán, Dr. Huner Fanchiotti, Mario A.J. Mariscotti, Dr. Alberto Pignotti, Dr. Jorge E. Solomin, Dr. Héctor

Vucetich, Dra. Mariana D. Weissmann, Dr. Víctor J. Yohai.

SECCIÓN DE INGENIERÍA

Presidente: Dra. Marta Rosen

Secretario: Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Dr. Alberto Calvelo, Ing. Humberto Ciancaglini, Ing. Bruno V. Ferrari Bono, Ing. Félix J. Lilli, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Eduardo Núñez,

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. Horacio H. Camacho, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Jorge V. Crisci, Dr. Roberto J. Fernández Prini, Dr. José R. Galvele, Dr. Armando J. Parodi, Dr. Carlos Washington Rapela, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman

COMISIONES

COMISIÓN DE BECAS Y PREMIOS

Miembros: Dres. Eduardo H. Charreau, Huner Fanchiotti y Mariana Weissman

COMISIÓN DE BIBLIOTECA Y PUBLICACIONES

Miembros: Dr. Enrique J. Baran, Ing. Horacio Reggini, Dr. Víctor J. Yohai.

COMISIÓN DE INTERPRETACIÓN Y REGLAMENTO

Miembros: Doctores Norberto Fava, José Galvele e Ingeniero Félix Lilli

COMISIÓN DE SUPERVISIÓN DEL INSTITUTO DE BOTÁNICA DARWINION

Miembros: Doctores Eduardo Charreau y Armando J. Parodi

COMISIÓN ESPECIAL PARA EL MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS

Miembros: Doctores Alejandro Arvia, Alfredo Calvelo, Norberto Fava, Roberto Fernández Prini

COMISIÓN ESPECIAL DE ÉTICA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

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

Miembros: Dr. Mario A.J. Mariscotti y Dr. Armando J. Parodi

PROYECTOS CIENTÍFICOS-TECNOLÓGICOS

Energía y nuevas tecnologías: Dr. Roberto Cunningham*

Ciencias del Agua: Dr. Ing. Raúl A. Lopardo

Cosmología: Dr. Héctor Vucetich

Tecnología de Alimentos: Dr. Alfredo Calvelo

Preservación del Medio

Residuos Sólidos: Dr. Roberto Cunningham*
 Biocombustibles: Dr. Roberto Cunningham*

- Efluentes industriales: Dr. Roberto Cunningham*

COMISIÓN DE RELACIONES INTER-INSTITUCIONALES

Miembros: Doctores Eduardo Charreau, Mario A. J. Mariscotti yArmando Parodi

COMISIÓN DE PRENSA

Miembros: Doctores Eduardo H. Charreau y Jorge V. Crisci

COMISIÓN PORTAL Y PÁGINA WEB

Miembros: Doctores Enrique Baran, Mariana Weissmann e Ingeniero Horacio Reggini

COMISIÓN DE INFRAESTRUCTURA Y MANTENIMIENTO EDILICIO

Miembros: Doctor Eduardo H. Charreau e Ingeniero Eduardo Núñez

^{*}Falleció el 15 de octubre de 2008