

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Hasta junio del 2003 (Nº2), llevaba el nombre de Boletín de la Soc. Química del Perú)

Indizada en Chemical Abstracts y
Latindex

VOLUMEN 74 Nº 3 JULIO - SEPTIEMBRE 2008

Número



Especial

REVISTA TRIMESTRAL

INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2007 - marzo 2009)

Presidente

Quím. Farm. Juan José León Cam

Vice-Presidente

Dr. Jorge Angulo Cornejo

Secretario General

Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre

Tesorera

Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Secretaria del Consejo Directivo

Quím. María Angélica Best de Rodríguez

Director de Biblioteca

Ing. Quím. César Raúl Díaz Gonzales

Director Administrativo

Lic. Fidel Yovera Portocarrero

Vocales

M. Sc. Luis Valles Fernández

Dr. Fernando Quevedo Ganoza

Quím. Ena Cárcamo Aranda

Mg. María Nieves Lino Pacheco

Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya

Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Mg. Holger Maldonado García

Mg. Eduardo Calvo Buendía

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. José Amiel Pérez

Comisión de Publicaciones

Presidente: Dr. Mario Ceroni Galloso

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidente: Dr. Eduardo Calvo Buendía

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

CORPORACIÓN INFARMASA S.A.

H.W. KESSEL S.A.

LABORATORIO DANIEL ALCIDES CARRIÓN S.A.

MERCK PERUANA S.A.

UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.

FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM

UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

ORO ANDINO S.A.

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
(Rev Soc Quím Perú)
ISSN 1810 - 634X
Revista Trimestral

DIRECTOR: Mario Ceroni Galloso Univ. Nac. Mayor San Marcos, Perú
EDITOR: Luis Valles Fernández Univ. Nac. Ingeniería, Perú
EDITOR ASOCIADO: Naldo Balarezo Genstein Univ. Per. Cayetano Heredia, Perú.

COMISIÓN DE PUBLICACIONES

Ena Cárcamo Aranda Univ. Nac. San Marcos, Perú
Edith López Inst. Per. Energía Nuclear, Perú.
Ana María Osorio Anaya Univ. Nac. Mayor San Marcos, Perú.

Comisión Revisora (árbitros)

Beyer, Lothar	Angulo Cornejo, Jorge
Universidad de Leipzig - Alemania	Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú
Calvo Buendía, Eduardo	Korswagen Ederi, Richard
Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	Pontificia Universidad Católica del Perú
Chávez Orellana, Haydee	Picasso, Gino
Univ. Nac. San Luis Gonzaga - Perú	Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
García Herbosa, Gabriel	Rueda Sánchez, Juan Carlos
Universidad Burgos - España	Pontificia Universidad Católica del Perú
Gamboa Fuentes, Nadia	Rabinovich Jaitin, Daniel
Pontificia Universidad Católica del Perú	University of N. Carolina, USA
Guija Poma, Emilio	Gorriti, Carlos
Universidad Científica del Sur - Perú	Universidad Privada Antenor Orrego - Perú
Muñoz Jáuregui, Ana María	Troncoso Corzo, Luzmila
Universidad San Martín de Porres	Facultad de Medicina UNMSM - Perú
Lock Sing, Olga	Gutiérrez Correa, Marcel
Pontificia Universidad Católica del Perú	Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts y en Latindex

Sede: Av. Nicolás de Araníbar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925 Fax: (511) 265-9049

e-mail: revsqp@gmail.com / sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.com

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú
Certificado N° 95-1567

Vol 74

JULIO - SETIEMBRE, 2008

N°3

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

Revista de la Sociedad Química del Perú

Amigo lector: Tienes en tus manos la Revista trimestral N° 3, vol. 74, del 2008, que edita la Sociedad Química del Perú. El próximo año cumplirá los 75 años de su publicación. La SQP los cumple estos días – 17 de octubre. El primer número vio la luz en julio de 1934 (9 meses de gestación), y desde entonces se ha venido publicando ininterrumpidamente hasta el presente – 4 números al año – siempre separados. Esta persistencia no es frecuente entre las revistas científicas, menos en nuestro mundo latinoamericano, ¿verdad?

En la historia de la SQP destacan dos hechos notables que gravitaron sobre el quehacer científico desarrollado a lo largo de los años, y en especial sobre la constancia en la publicación de la Revista (se llamó Boletín hasta junio del 2003):

- El primero es la excelente calidad científica y humana de sus fundadores, quienes supieron infundir un gran espíritu de cuerpo y responsabilidad entre sus socios
- El segundo hecho lo constituye la actividad extraordinaria ejercida por el Maestro, Dr. Juan de Dios Guevara Romero (1910-2000), a lo largo de más de sesenta años, sea como Presidente o como Secretario General Vitalicio, así nombrado en este último cargo por una asamblea general.

Juan de Dios tomó en sus manos la tarea de esta publicación, apoyando en todo momento las diversas Comisiones de Publicación, o realizando la labor que éstas incumplían. Tal fue su entrega a esta tarea que, desde su lecho de enfermo había empezado a preparar el número que habría de anunciar su deceso (6 de mayo del 2000).

La publicación de esta Revista, convertida en objetivo prioritario de la Sociedad Química, redundó en un gran beneficio para su biblioteca, ya que, por intercambio, recibe otras muchas publicaciones especializadas en el campo de las Ciencias Químicas. Esta biblioteca ofrece sus servicios diariamente a los lectores, venidos sobre todo del mundo universitario: estudiantes, profesionales e investigadores.

Esperamos contar con su apoyo, estimado amigo, enviándonos trabajos para su publicación.

Con nuestro saludo.

Lima, octubre del 2008

Los editores

CONTENIDO

(Vol 74 N° 3)

Homenaje a la Sociedad Química del Perú (SQP) en su 75 aniversario

– Editorial	155
– La SQP vista por un químico alemán	159
– Los fundadores de la Sociedad Química del Perú	161

Trabajos originales

– Oligonuclear complex formation of the bis – bidentate ligand N', N', N''', N'''- tetraethyl – N, N'' – pyridine – 2,6 – dicarbonyl – bis (thiourea) in solution, by Lothar Beyer, Frank Dietze, Uwe Schröder and Lutz Quas	163
– Modified Connectivity Index and their application to alkyl alcohol QSPR models, by E. Cornwell	172
– Synthesis and EPR characterization of copper and vanadyl complexes derived from pyrozone, by S. Zamorano, J. Camus and A. Meghea	182
– Simple preparation of new N – aryl – N – (3 – indolmethyl) acetamides and their spectroscopic analysis, by Josué S. Bello, Diego F. Amado and Vladimir V. Kouznetsov ..	190

Enseñanza de la Química

– Construcción, implementación y evaluación de secuencias de enseñanza en los temas: Gases y disoluciones, por Domínguez – Castiñeiras, José M.; Falicoff, Claudia B.; Ortolani, Adriana E.; Húmpola, Pablo D., y Odetti, Héctor S.	196
--	-----

Informaciones

– Oficializan el Congreso Iberoamericano de Química	210
– Felicitación al grupo editorial de la Revista	211
– Congreso Iberoamericano de Química: Conferencias	211
– Quimitec 2008	214
– X Jornadas de Bromatología y Nutrición	215

Revista Arbitrada

Derechos Reservados : prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.

Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta, preferentemente, los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica. Busca también promover la investigación entre los jóvenes profesionales, publicando resúmenes de las mejores tesis de graduados universitarios o futuros profesionales.

Está dirigida a los investigadores y público interesado en la especialidad de las ciencias químicas. Se pone énfasis para su difusión en los centros académicos superiores.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, educación química y de divulgación. Adicionalmente, la sección de informaciones está reservada a la SQP. Todos los artículos son revisados por la Comisión de Publicaciones, el corrector de estilo y por los árbitros que se designen.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión cercana a las 12 páginas a espacio simple.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidas a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. Se recomienda una extensión cercana a las 16 páginas a espacio simple. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad. Se recomienda una extensión cercana a las 12 páginas a espacio simple.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química. Se recomienda una extensión cercana a las 10 páginas a espacio simple.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor principal se realizarán vía correo electrónico. El autor principal deberá responder los correos electrónicos en un plazo que no exceda los cinco días.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (diskette, disco compacto o al correo electrónico revsqp@gmail.com) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 10 dólares por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago siguiente: Cuando todos los autores son socios, US \$ 20; cuando todos los autores no son socios, US \$ 40; si entre los autores hay socios y no socios, US \$ 30; cuando los autores residen en el extranjero, US \$ 80. Cuando el número de autores es superior a 3 se pagará, además, US \$ 10 por cada autor en exceso.

Formato para los artículos

1. El texto completo debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes: izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar").
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español e inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negrita. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12; el autor principal se identificará con un asterisco. Las instituciones de las que proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor principal se identificará con un asterisco y colocará su correo electrónico, justo después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español y en inglés. Tanto palabras clave como key words se escriben a la izquierda del texto, con el tamaño de fuente 12 y en negrita.
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos van en cursiva (itálica).
6. En caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos y Referencias. Estos títulos se escriben con tamaño de fuente 14, en negrita y centrados. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores a una página A4, tienen numeración arábiga seguido de punto y se escriben en negrita. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda de una tabla, cuyo formato debe ser básico I, se colocan en la parte superior, a diferencia de las figuras y los esquemas en los que se ubican en la parte inferior.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.

Las referencias se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo, fluctúan entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Las abreviaturas de la revista se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y Lis or Journals Indexed in Index Medicus. Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver. Se pueden descargar ayudas para escribir artículos del portal www.sqperu.com

Homenaje a la Sociedad Química del Perú (SQP) en su 75 aniversario

Editorial

La historia de la Sociedad Química del Perú (SQP) es el relato de un modélico acontecer en el buen hacer al servicio de la Sociedad Peruana en el ámbito de la química y las ciencias afines. La institución vigorosa que es la SQP de hoy se proyecta hacia el futuro con la seguridad que ofrece el trabajo serio, profundo y profesional, realizado por varias generaciones de químicos peruanos.

Para la SQP, conmemorar sus primeros 75 años de historia supone formar parte de un selecto elenco de instituciones científicas. No es nada fácil poder realizar una actividad valiosa, tan dilatada en el tiempo, como la que presenta la SQP.

La primera acta de la institución data del 7 de octubre de 1933, constituyéndose la sociedad con el nombre de “Asociación de Químicos del Perú”. La historia dice que la SQP nace como consecuencia de una propuesta del Dr. Fortunato Carranza apoyado por el Dr. Víctor Cárcamo que fue capaz de reunir a un grupo de químicos, no muy numeroso, como Gonzalo Gurmendi, Tomás Godínez, Juan Manuel Dellepiane, Santiago Devéscovi y Jorge Barcellos, según relata el Dr. Juan de Dios Guevara en su Historia de la Química del Perú. Solamente diez días después, el 17 de octubre de 1933, por la tarde, a las 6.00 pm, se inician los primeros trabajos.

El número de socios fundadores fue de aproximadamente medio centenar de químicos. La reunión constitutiva se celebró en los locales del Instituto Municipal de Higiene. A partir de ese momento, se crea la Comisión encargada de redactar los Estatutos y Reglamentos de la nueva sociedad. El primer presidente fue el Ing. José Rafael de la Puente, que lo fue en el periodo 1933-1934. Desde entonces, la nómina de presidentes y demás componentes de las Juntas Directivas se corresponde con brillantes profesionales que han dado prestigio al Perú. Personalidades de la ciencia y de la técnica que la sociedad científica internacional reconoce en todo su valor.

El primer Congreso Peruano de Química se celebró en 1938 con la presidencia del Ing. Germán Morales Macedo. Desde entonces, no han dejado de celebrarse estas reuniones que convocan a todos los químicos peruanos en un ambiente de cordialidad y profesionalidad, con un marcado carácter internacional, dado tanto por los invitados expositores, como por los participantes que acuden habitualmente al llamado de la SQP desde otros países de la América Latina, y de otros continentes.

La SQP ha querido desde su fundación acercar el mundo profesional a los diferentes departamentos del Perú y ha celebrado reuniones en Cusco, Arequipa, Trujillo, además de Lima.

Otra actividad sumamente interesante son las reuniones inter-congresos o simultáneas con los congresos, para actividades más específicas. Tal es el caso de las Primeras Jornadas Peruanas de Bromatología de 1941, entre el Primero y Segundo Congreso de la SQP (1938 - 1943), las Primeras Jornadas de Bioquímica en 1971, coincidiendo con el Noveno Congreso de la SQP, las Primeras Jornadas de Fitoquímica en 1973 entre el Noveno y el Décimo Congreso (1971 - 1974), el Primer Simposio Peruano de Educación Química en 1975, entre el Décimo y el Undécimo Congreso (1974-1977), las Primeras Jornadas Peruanas de Físicoquímica de 1992.

La participación de la SQP como organizadora de reuniones internacionales fue también sumamente importante, desde el principio. Así, la entonces joven SQP organizó en 1951 el Quinto Congreso Sudamericano de Química, en 1958 el Congreso Iberoamericano de Microquímica, en 1978 el Congreso Latinoamericano de Química, en 1983 el Iberoamericano de Ciencias Químicas... Solamente un escaso número de países científica y tecnológicamente muy avanzados tienen una Sociedad Química que pueda presentar un historial comparable de servicios a sus conciudadanos y a la profesión, como el que presenta la SQP.

Desde el principio, la SQP se propuso el reto de publicar su revista que tituló “Boletín de la Sociedad Química del Perú”, cuyo primer número apareció en 1934. Si se tiene en cuenta que la SQP empieza su camino el 17 de octubre de 1933, se entiende sin más explicaciones la importancia que se está dando a la difusión científica escrita de los hallazgos científicos y técnicos de los químicos peruanos, y también de otros de todo el mundo, que han firmado sus artículos en tan prestigiosa publicación. La revista de la Sociedad Química del Perú ha venido apareciendo de forma ininterrumpida hasta estos momentos, en que en un estimable afán de adecuación se presenta también en formato electrónico. Como se podría suponer, para esta importante sociedad, la adecuación a los tiempos es un reto permanente, y así se ha hecho en formato, secciones, noticias...

Merece la pena reflexionar sobre la cuestión de la continuidad. Son numerosos los ejemplos de sociedades científicas que languidecen con el tiempo o simplemente que desaparecen después de asumir el impulso dado por los primeros promotores. No ha sido este el caso de la SQP. En sus socios, y directivos, se cuentan ya varias generaciones que han sabido mantener ininterrumpidamente el mensaje fundacional. Y no ha sido fácil. Cualquier observador atento sabe el esfuerzo que ha sido necesario por parte de los socios por mantener las actividades de la Sociedad y muy especialmente de la revista, sin faltar la calidad y contenidos científicos y técnicos.

Los países tienen, todos, sus altos y bajos económicos. Sus tensiones sociales de mayor o menor alcance. En estas situaciones, los primeros afectados suele ser esa clase imprescindible, que componen los científicos y los profesores universitarios que, a su vez, constituyen parte importante de las sociedades. Me consta el esfuerzo de todos los socios de la SQP pasando tardes enteras, festivos y periodos de vacaciones, ayudando a que esta sociedad pudiera cumplir los fines con los que fue constituida. Y la atención iba desde la biblioteca y las conferencias a cualquier imprevisto, cuya solución es imprescindible para cumplir objetivos. Como demuestra la biología, las dificultades hacen a los organismos vivos más fuertes, resistentes y mejor adaptados.

Desde el principio, los fundadores de la SQP tuvieron muy clara la necesidad de aportar al Perú un impulso limpio e inteligente en dos temas fundamentales: la investigación y la educación en el ámbito de la química.

Las ciencias químicas son imprescindibles para el desarrollo de los pueblos. Por estar la química tan fundida en el quehacer diario de los ciudadanos, cualquiera la ensalza o vitupera, que para todo hay opiniones. Lo importante es, para los químicos, darse cuenta de que, con independencia de por dónde soplen los vientos, sin química no hay medicamentos, ni plásticos, ni energía... es decir, sin química no es posible pensar en una sociedad tal y como la conocemos en nuestros días.

Colaborar con el Perú en una educación química de calidad para los peruanos es de la mayor importancia para el desarrollo del país. Por esta razón, en la lista de socios y cargos de la SQP se pueden identificar Rectores de Universidad, Decanos de Facultades, Directores de departamentos Universitarios y un importantísimo grupo de profesores en las diferentes áreas de la química, en las distintas facultades de Química, Farmacia, de Ingeniería... Miles de jóvenes peruanos se han beneficiado de la colaboración prestada a las Universidades por la SQP.

No menos importante ha sido el impulso a la investigación en química dada por los miembros de la SQP, en todas las áreas del conocimiento químico. En el análisis y en la ingeniería, en la química-física y en la bioquímica, en los productos naturales. Y es que los socios de la SQP sintieron como suya la necesidad de impulsar la investigación química, y la relación con las empresas, en sus laboratorios de las diferentes Universidades y Facultades. Y lo más increíble de todo es que esta acción se realizó en una situación de carencia de medios realmente importante.

Una acción a considerar también en este punto es la capacidad de la SQP para las relaciones internacionales. A su llamada, y consecuencia del prestigio alcanzado, un buen número de profesionales extranjeros acudieron a dictar conferencias y cursos, establecieron convenios de colaboración y redactaron proyectos comunes con las distintas universidades del Perú. Acción que sin la SQP habría sido muy difícil y, desde luego, menos eficaz. La SQP ha sido como el gran aglutinante del quehacer científico y técnico del Perú en el mundo de la química.

Pero la SQP que tiene un pasado brillante, tiene también un futuro importantísimo en la sociedad peruana.

Todos los miembros de la SQP tienen en común dos pasiones que dan sentido a la sociedad: la química y el fuerte sentimiento y reconocimiento de su peruanidad.

La SQP es una institución con raíces profundas a la que, como a los viejos árboles, no va a derribar el viento, sino que será más bien oportunidad de sombra y cobijo para los que se acerquen. Es una sociedad abierta al futuro. La línea fundamental se mantiene a lo largo de los tiempos, no podría ser de otra manera, pero ahora se incorporan al estudio de las nuevas tecnológicas, la preocupación por el medio ambiente, la búsqueda de nuevas fuentes de energía... todo con un sentimiento de servicio a la sociedad del Perú en confraternidad universal.

En la nómina de los fundadores de la SQP se encuentran personalidades ya desaparecidas, por ley de vida, les han sucedido otras generaciones y a éstas, otras. Todos tienen un nexo de unión como hemos indicado antes. El cariño a la ciencia química y al Perú. Pero hay otra característica de mucho más valor que añadir a lo anterior. Los componentes de la Sociedad Química del Perú son, sobre todas las cosas, mujeres y hombres de bien. A mayor gloria del Perú.

Antonio Monge

17 de octubre de 2008
Universidad de Navarra, España

La Sociedad Química del Perú vista por un químico alemán

La Sociedad Química del Perú cumple este año el 75 aniversario de su fundación. Este acontecimiento tiene importancia tanto para los químicos del Perú como para los demás. El día 17 de octubre de 1933 significa el comienzo de la entrada de las ciencias y de los científicos de un país con una tradición cultural de fama mundial, a una etapa muy importante de su desarrollo. La agrupación de los Químicos que hasta entonces trabajaban aislados en sus laboratorios del Perú significaba un salto a una calidad superior de la conciencia científica y abrió la puerta para la entrada a la comunidad mundial de la Química en forma organizada.

De este punto de vista los pioneros, sobre todo el inolvidable Señor Dr. Fortunato Carranza, y los Señores Víctor Cárcamo M., José M. Dellepiane, Tomás Godínez, Ing. Santiago Devéscovi, Jorge Barcellos y Gonzalo Gurmendi que asistían a aquella reunión histórica en el Instituto Municipal de Higiene el día 7 de octubre de 1933 entre las 3 p. m. hasta las 5 ½ p. m., merecen el máximo reconocimiento por su iniciativa y perspicacia. Los Señores tenían la intención de preparar y crear una institución adecuada con las finalidades acerca de *"las muchas ventajas que podía reportar tanto favoreciendo al desarrollo de la ciencia entre nosotros, como creando vínculos de solidaridad profesional entre todos los que practicaban la Química"* (F. Carranza, 07. 10. 33). Dentro de un lapso de diez días se logró citar muchas personas para aquella reunión a la que hoy recordamos, el día 17 de octubre de 1933 a las 6 p. m. en el mismo local mencionado: Acordaron y firmaron fundar la « Sociedad Química del Perú » (SQP).

Con la vista atrás, hoy día se reconoce con toda claridad la importancia y el bien de la SQP en favor de la Química y de los Químicos en los 75 años de su actividad; ante todo en el propio país, pero también afuera de sus fronteras. Quiero mencionar desde mi punto de vista de un químico alemán, de corazón peruano, sólo algunos aspectos importantes a mi juicio: La edición de una propia revista " Boletín de la Sociedad" como "tubo acústico", a partir de 1934 hasta hoy (como "Revista de la Sociedad" a partir de 2003), que sale sin interrupciones. Abrió la posibilidad de divulgar los resultados de la investigación y enseñanza, evaluar y anunciar importantes acontecimientos al respecto. Se debe mencionar la instalación de una propia "Casa de la Sociedad" en Av. Nicolás de Araníbar 696 (1976), incluida la Biblioteca. La casa es centro vital para intercambiar las ideas, para discutir sobre enseñanza y resultados de la investigación, para conocer los adelantos de la Química, tanto en el Perú como del Exterior.

Fue una razonable decisión en vista del país de extensión enorme y en el sentido mencionado, instalar filiales en Cusco (1967), Trujillo (1973) y Arequipa (1974). Marchando a paso las especializaciones de la Química a un grado hoy día muy desarrollada. Desde temprano los Consejos Directivos reconocieron este desarrollo, y establecieron las Divisiones: Físicoquímica, Química Inorgánica, Química Orgánica, Química Analítica, Bioquímica, Bromatología y Nutrición, Química de los Medicamentos, Productos Naturales, Química Ambiental y Toxicología, Educación Química, Ingeniería Química e Historia de la Química.

Con estas Divisiones la comunicación científica especializada tiene muy buen nivel, tal como se ve en las diferentes secciones de los Congresos. Quien suscribe participó en forma activa en dos (1993, 2004) de los 24 Congresos Peruanos de Química hasta 2008 (el primero fue 1938) realizados bajo el auspicio de la Sociedad Química del Perú y siempre excelentemente organizados por los Comités Ejecutivos respectivos. Una forma de la incorporación activa de muchos Químicos Peruanos a la Comunidad internacional de Química, arriba mencionado, consistía por medio de la participación en los Congresos de carácter internacional. Muy bien me recuerdo personalmente al XIII. y al XXIV. Congreso Latinoamericano de Química (1978, 2000, resp.) y al I. Congreso Iberoamericano de Ciencias Química (1983), espléndidamente organizados por la SQP.

Una organización científica como la SQP no se desarrolla automáticamente, ni por la buena voluntad de sus socios. Son los personajes destacados los que con su dedicación permanente sobre un largo plazo, con el entusiasmo y su prestigio nacional e internacional crearon el clima científico y el desarrollo de la Sociedad Química del Perú: En primer lugar los Doctores Juan de Dios Guevara⁺ y Gastón Pons Muzzo⁺, muy amigos míos, inolvidables.

Yo conozco bien el anhelo y el labor de los Doctores Leónidas Unzueta Romero, Dionisio UgazMont⁺ y Olga Lock de Ugaz, Rómulo Ochoa Luna, César Días Tassara, Luis Valles Fernández, Dante Binda Aranda, Carlos Velazco Verástegui, Rodríguez Pichiling y María Angélica Best de Rodríguez y otros en favor de la SQP. Soy seguro y convencido que la nueva generación de Químicos Peruanos, entre ellos los doctores Jorge Angulo Cornejo, Mario Ceroni Galloso, Mario Alva Astudillo y otros, continúan en este sentido arriba mencionado.

Viva la Sociedad Química del Perú, viva!!

Prof. em. Dr. Dr. h. c. Lothar Beyer, Universidad de Leipzig, Alemania
Socio Honorario de la SQP.

Profesor Honorario de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima y de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, Perú.

Los Fundadores de la Sociedad Química del Perú

Desde los inicios del siglo pasado la industria química empezaba a desarrollarse en el Perú y reclamaba mano de obra especializada. Algunos químicos llegaban de afuera, aunando sus esfuerzos al de los nacionales. La universidad peruana empezó a sentir el llamado de una sociedad que reclamaba por una apertura hacia las carreras científicas y tecnológicas. Hubo muchos esfuerzos aislados tratando de conseguirlo, hasta que convencidos que “la unión hace la fuerza”, respondieron a la convocatoria de dos hombres de prestigio: Los doctores Fortunato Carranza Sánchez y Víctor Cárcamo Márquez.

Así nació La Sociedad Química del Perú, el 17 de octubre del año 1933, en la ciudad de Lima. Fueron muchos los profesionales asistentes; unos eran académicos; otros, gente de la industria química o minera.

La actividad científica desarrollada por esta institución desde sus inicios, fue calando en el ambiente universitario y del propio gobierno. El primer Congreso Peruano de Química se realizó en 1938, en la ciudad de Lima. Tuvo una resonancia extraordinaria, tanto desde el punto de vista científico como social, dada la calidad de los temas tratados y por su excelente organización. Así, pocos años después, el gobierno establecía como “día del químico peruano”, el 17 de octubre, aniversario de la fundación de la Sociedad Química. En 1946 el Congreso de la República creaba al Facultad de Química en la universidad de San Marcos, gracias al esfuerzo del Dr. Víctor Cárcamo M., directivo de la SQP, elegido diputado en 1945, quien supo aunar todas las voces para conseguirlo. Al año siguiente, el Consejo Universitario creaba la especialidad de Ingeniería Química, empezando a llamarse, desde entonces, Facultad de Química e Ingeniería Química.

La especialidad de Farmacia ya existía mucho antes, como Escuela, dentro de la Facultad de Medicina de San Marcos. En 1943 se creaba la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

La gran actividad científica desarrollada por la SQP a lo largo de estos 75 años sólo es explicable por la gran calidad humana y científica de muchos de sus socios, fundadores y no fundadores.

Entre estos últimos destaca el Dr. Juan de Dios Guevara Romero, quien en 1938 ya formaba parte del Consejo Directivo de la Sociedad, al frente de la biblioteca. En 1940 fue nombrado secretario general, cargo que se convirtió en permanente, años después, por decisión de la asamblea. Desempeñó este cargo durante 60 años, hasta su muerte en el 2000, excepto durante los tres períodos (6 años), como presidente. Gracias a este prohombre, el Boletín (hoy Revista) de la SQP siguió publicándose ininterrumpidamente -4 números al año- y así continúa hasta el presente, por quienes recibimos la posta de tan ilustres manos.

Con motivo de este aniversario, la Sociedad Química del Perú rinde su homenaje a los fundadores:

Germán Morales Macedo
Alberto H. Schneizke
Roberto Dammert
Tomás Godínez Portales
Manuel Rodríguez Escribens
Abel Castilla
Gonzalo Gurmendi Robles
Joseph F. Levy
Miguel Noriega del Águila
Manuel Costa Villate
Jorge Páez
Nicolás Vásquez
Alejandro Freyre
Alejandro Tapia Freses
José María Cancino
Salvador Bullita
Ángel Maldonado
Jorge Barcellos
Enrique Powys
José Manuel Dellepiane
Mauricio Flores Córdova
Julio César Gastiaburú
Emmanuel Pozzi Escot
José Carreras
Eduardo Maldonado
Víctor Laureano de la Torre
Fortunato Carranza Sánchez
Víctor Cárcamo Márquez
Pedro G. Ureña

Manuel Yábar García
J. R. De la Puente
Friedrich Bank
Jaime Tormo
Guillermo Almenara
Víctor Marie
Alfonso Chávez
Luis Pro y Castillo
Fernando Fuchs Carrera
Aurelio Vaccaro
Ismael Insúa
Bernardo Regal
Pedro Ricome
Germán Granda Vásquez de Velasco
Luis Alva Saldaña
César Delgado Bermúdez
Santiago Devéscovi
Mariano García Godos
César Gordillo Zuleta
Carlos Massa Guiffre
Roberto Massa Guiffre
Felipe Palomino Herrera
Germán Pflucker
Guillermo Reverditto
Daniel Schofield
Manuel Emilio Valladares
Teodomiro Vargas
César Villagarcía
Otto Wagner

A ellos, nuestra admiración y promesa de que esta Sociedad Química seguirá fiel al ideario que nos dejaron.

Luis Valles F.



Dr. Juan de Dios Guevara Romero

*Dedicado con motivo del 75 aniversario de la fundación de la
Sociedad Química del Perú*

FORMACIÓN DE COMPLEJO OLIGONUCLEAR CON EL LIGANDO BIS-BIDENTADO *N',N',N''',N'''*-TETRAETILO-*N,N''*- PIRIDINA-2,6-DICARBONILO-BIS(TIOUREA) EN DISOLUCIÓN

Lothar Beyer *, Frank Dietze, Uwe Schröder, Lutz Quas
Luis M. N. B. F. Santos and Bernd Schröder **

RESUMEN

El ligando *N',N',N''',N'''*-tetraetil-*N,N''*-piridina-2,6-dicarbonilo-bis(tiourea), $H_2[tepytu]$, H_2L , reacciona con níquel(II) formando un complejo neutro binuclear del tipo Ni_2L_2 . La existencia del complejo con esta constitución fue encontrado en una mezcla 75% v/v 1,4-dioxano/agua.

La optimización geométrica en fase gaseosa ha sido ejecutada por un cálculo ab-initio nivel B3LYP/SDD. El cálculo mostró que el rígido piridín-centrado complejo dinuclear forma una cavidad central bastante grande para permitir una interacción intermolecular.

Palabras Clave: Complejos oligonucleares; constantes de estabilidad, dioxano/agua; níquel, ligandos, tiourea.

OLIGONUCLEAR COMPLEX FORMATION OF THE BIS- BIDENTATE LIGAND *N',N',N''',N'''*-TETRAETHYL-*N,N''*- PYRIDINE-2,6-DICARBONYL-BIS(THIOUREA) IN SOLUTION

ABSTRACT

With nickel(II), the potential ligand *N',N',N''',N'''*-tetraethyl-*N,N''*-pyridine-2,6-dicarbonyl-bis(thiourea), $H_2[tepytu]$, H_2L , forms a neutral binuclear complex of the type Ni_2L_2 . The occurrence of a complex of this constitution was found in a 75% v/v 1,4-dioxane/water mixture.

A geometry optimization in the gas phase was performed by ab-initio calculations at the B3LYP/SDD level of theory. It shows that the rigid pyridine-centered binuclear complex forms a central cavity in-between the pyridine, large enough to allow intermolecular interaction.

* Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig, Germany. e-mail: beyinorg@chemie.uni-leipzig.de

** Centro de Investigação em Química, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal
e-mail: bschrode@fc.up.pt

Key words: Oligonuclear complexes; stability constants; dioxane/water, nickel; thiourea ligand

INTRODUCTION

Publications on stability constants of oligonuclear complexes are scarce. Bis-bidentate chalcogenourea ligands are generally able to form oligo- or polymeric complexes of many different structures, depending on the molecular shape of the ligand, the nature of the bridging group, the sequence of the donor atoms, as well as on the nature of the metal ion.

Only recently, as part of a broad study on the thermochemistry of transition metal complexes of bidentate chalcogenourea ligands¹ and analogues^{2,4}, the measurement of thermochemical properties of representatives of bis-bidentate chalcogenourea ligand systems gained momentum⁵.

Despite of a considerable number of different bi- or tri-nuclear metal complexes of bis-bidentate acylchalcogenourea-type ligands synthesized in solid state in the past⁶⁻⁸, we are not aware of any publication on their thermodynamic stability in solution. Amazingly enough, the same applies to the thoroughly studied complexes of β -tri- and β -tetraketones, with the unique exception of⁹.

This situation may be in part due to the fact that oligonuclear complexes well characterized in their respective solid states are often only slightly soluble and can undergo a change of their composition and molecular weight in protic solution.

Ligands with similar structural motifs like in the title compound H_2 [tepytu] have been the target of investigation on their coordination chemistry. Of special interest is their potential ability to build up metalla-(pseudo)-crown ethers with a selective incorporation of ions or molecules in the resulting cavities (metal-organized host)¹⁰. A geometry optimization in gas phase, by ab-initio calculations at the B3LYP/SDD level of theory, should yield information concerning the cavity size (figura 1).

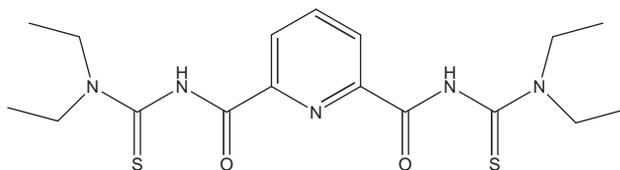


Figure 1. The title ligand N,N,N',N'' -tetraethyl- N,N' -pyridine-2,6-dicarbonyl-bis(thiourea) H_2 [tepytu] (H_2L)

EXPERIMENTAL

Synthesis and characterization of the nickel(II) complex $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CH}_3\text{OH})_2$

To a solution of 0,249 g (1mmol) nickel(II)acetate tetra-hydrate in 30ml methanol, 0,395 g $\text{H}_2[\text{tepytu}]^{11}$, dissolved in 30ml methanol, were added dropwise. The mixture was left stirring for three hours. Then, the volume of the solution was reduced to 15 ml, and 15 ml of H_2O were added slowly. The nickel(II) complex crystallized overnight as fine green needles which were filtrated and air-dried. Yield: 0,832 g (80%), mp 203-206 Celsius (dec.)

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{S}_4$ (1040,56 g/mol): calc.: C 41,55; H 6,01; N 13,46; Ni 11,28; O 15,37;

S 12,32 %; found: C 40,29; H 5,88; N 13,45; Ni 10,95; O 15,60; S 11,34%.

FAB-MS (matrix: 3-nitrobenzyl alcohol): m/z (fragment ion, rel. int. in %) 1037

$([\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CH}_3\text{OH})_2\cdot 3\text{H})^+$, 30, 962 $([\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H})^+$, 58, 904 $([\text{Ni}_2\text{L}_2]^+)$, 45,

832 $([\text{Ni}_2\text{L}_2]\text{-NEt}_2)^+$, 100, 452 $([\text{NiL}]^+)$, 30, 420 $([\text{NiL}]\text{-S})^+$, 8)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3430s (br), 2473m, 1559s, 1429m, 1377s, 1253m

$\lambda_{\text{eff}} = 3,23$ B.M.per Ni (at $T = 298$ K)

Potentiometric measurements

All measurements were carried out under an argon atmosphere in a 1,4-dioxane/water mixture {75% v/v, $T = 298,15$ K, ionic strength = 0,1 mol/l $([(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NO}_3)$ } using an automated titration equipment (PHM 84, ABU 80, RADIOMETER COPENHAGEN) driven by an IBM compatible PC. As a cell, a combination of G202B/K701 electrodes (RADIOMETER COPENHAGEN) was used. The cell was calibrated in the $-\lg[\text{H}^+]$ scale ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 16,74$) by strong acid/base (carbonate free KOH) titration. The potentiometric data were processed with MINQUAD 75A/B as well as HYPERQUAD.

During the pH potentiometric study in a 75%v/v 1,4-dioxane/water mixture, the concentrations of the reacting species and the ratio of their concentrations were varied within a wide range, between the limits of solubility and measurability (table 1).

Table 1. Concentrations of nickel(II) and ratio of concentrations used in the search for the preferred coordination models with the title ligand N,N',N'',N''' -tetraethyl- N,N' -pyridine-2,6-dicarbonyl-bis(thiourea) $\text{H}_2[\text{tepytu}]$ (in a 75%v/v 1,4-dioxane/water mixture.).

$[\text{H}_2\text{L}] : [\text{Ni}(\text{II})]$	$[\text{Ni}(\text{II})] / \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
0,6:1	$2,5 \times 10^{-3}$
0,8:1	1×10^{-3}
1:1	$1 \times 10^{-3}, 5 \times 10^{-3}$
2:1	$5,2 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 2,45 \times 10^{-3}$
4:1	$5,2 \times 10^{-4}$
6:1	1×10^{-3}
34:1	$5,2 \times 10^{-4}$

In order to derive reliable stability constants by the chosen method, a preliminary step was carried out. Potentiometric titrations with the simple bidentate ligand *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea (DEBTU)¹² and nickel(II) from a two-fold up to a 50-fold ligand concentration were performed.

Computational details

All calculations have been performed using the density functional theory (DFT)¹³. DFT calculations were performed with the hybrid B3LYP exchange correlations functional¹⁴⁻¹⁶. A full geometry optimization of the binuclear complex has been carried out with the SDD basis set (D95V¹⁷ basis set up to sulphur and the Stuttgart/Dresden core potentials¹⁸ for nickel). At the same theoretical level, analytical frequency calculations were performed to ensure real minima ($N_{\text{img}}=0$). All the theoretical calculation were performed using the Gaussian-03 program¹⁹.

RESULTS AND DISCUSSION

The ligand $H_2[\text{tepytu}]$ and nickel(II) yield a bimetalla cycle Ni_2L_2 which could be isolated in solid state.

Table 2 shows the very small scattering of the constant of the related mononuclear nickel(II) complex NiL'_2 in the preliminary tests. In spite of the increasing ligand concentration, an unchanged model of coordination is indicated.

Table 2. Stability constant of the mononuclear nickel(II) complex as a function of the concentration of the bidentate ligand *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea (DEBTU, HL'), $[Ni(II)] = 5,18 \times 10^{-4} \text{ mol} \times l^{-1}$ in a 75% v/v 1,4-dioxane/water mixture {75% v/v, $T = 298,15 \text{ K}$, ionic strength = 0,1 mol/l ($[(CH_3)_4N]NO_3$)}. The acidity constant of the ligand accounts for $pK = 10,87$ ²⁰.

[HL] : [Ni(II)]	$\lg K_2$ (s)
2:1	15,11 (0.01)
4:1	15,28 (0.004)
8:1	15,20 (0.008)
25:1	15,19 (0.01)
50:1	15,15 (0.02)

The program MINIQUAD A/B75²¹ differs slightly from its further development HYPERQUAD²² in its respective strategy of minimization. Therefore, the implemented statistical treatments of the results of each program differ, as well. We used the following criteria of the program for evaluation of the computational output²³⁻²⁵: In MINIQUAD, we consider δ (standard deviation of the sample) as well as R (a measure of the agreement between experimental and calculated data, calculated by a Hamilton test²⁶). δ and R should be minimal ($R < 0,004$) to correspond to an acceptable model selection.²⁷⁻²⁹

The calculations have been repeated with the HYPERQUAD suite of programs³⁰, which applies improved minimization routines to directly measured quantities, with optionally weighted experimental errors. In HYPERQUAD, we consider δ (standard deviation of the sample) as well as sigma (scaled sum of squares).

Each model calculation starts with an estimate of the formation constant. In case of a successful calculation, the refined formation constant, errors, correlation coefficients, including probability distributions, are summarized in the output.

Is the model for the respective complex formation ill-defined, it will be rejected. A proper model selection is especially problematic in systems in which it is unclear, what chemical species will appear in considerable concentrations in the reaction solution.

Both programs give nearly the same numerical results. All stability constants of Ni_2L_2 fall into the range from $\lg K = 32,10$ to $\lg K = 32,68$ (tables 3-4).

Table 3. Typical stability constants of the dinuclear nickel(II) complex as a function of the concentration of the bis-bidentate ligand N',N',N''',N'''' -tetraethyl- N,N' -pyridine-2,6-dicarbonyl-bis(thiourea) $H_2[tepytu]$ (H_2L) vs. $[Ni(II)]$ in a 75% v/v 1,4-dioxane/water mixture {75% v/v, $T = 298,15$ K, ionic strength = 0,1 mol/l ($[(CH_3)_4N]NO_3$)} (MINIQUAD 75). The acidity constants of the ligand accounts for $pK_{s1} = 10,26$ and $pK_{s2} = 11,55$ [this work].

$[H_2L] : [Ni(II)]$	$\lg K (\delta)$	R
1:1	32,10 (0,01)	0,008643
2:1	32,18 (0,007)	0,001945
4:1	32,42 (0,016)	0,001933
6:1	32,68 (0,01)	0,001131

Table 4. Typical stability constants of the dinuclear nickel(II) complex as a function of the concentration of the bis-bidentate ligand N',N',N''',N'''' -tetraethyl- N,N' -pyridine-2,6-dicarbonyl-bis(thiourea) $H_2[tepytu]$ (H_2L) vs. $[Ni(II)]$ in a 75% v/v 1,4-dioxane/water mixture {75% v/v, $T = 298,15$ K, ionic strength = 0,1 mol/l ($[(CH_3)_4N]NO_3$)} (HYPERQUAD). The acidity constants of the ligand accounts for $pK_{s1} = 10,26$ and $pK_{s2} = 11,55$ [this work].

$[H_2L] : [Ni(II)]$	$\lg K (\delta)$	Sigma
1:1	32,30 (0,015)	3,2860
2:1	32,31 (0,008)	0,9409
4:1	32,57 (0,014)	1,9944
6:1	32,58 (0,01)	3,8734

For the molar ratios $[\text{H}_2\text{L}] : [\text{Ni}^{\text{II}}]$ of 1:1, 2:1, 4:1 and 6:1 (with the respective Ni^{II} concentration falling in the range $5 \times 10^{-4} - 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$), MINIQUAD 75 preferred the model of the binuclear $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ complex formation. These values have been in accordance with the respective results of the HYPERQUAD calculations.

The results show a consequent preference of the $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ model, found in the range of usual concentration ratios in potentiometric titrations. These findings are satisfactory in a coordination chemistry sense, since the formation of a dimetalla macrocycle with a square-planar S,O-coordination is anticipated.

Nevertheless, in the case of more extreme concentration ratios, like $[\text{H}_2\text{L}] : [\text{Ni}^{\text{II}}]$ being 34:1 or 0,6:1, the monomer was the encountered prevailing chemical specie in the course of potentiometric titration.

There is a further interesting feature of the coordinated rigid pyridine-centered $\text{Ni}[\text{tepytu}]$ which can in part answer the remaining question about the verified existence of the dimeric complex in solution. Since the previously obtained crystals of the nickel(II) complex had not yet been suitable for X-ray structural determination, a geometry optimization for the gas phase was performed, as described in the *Computational details* section. The complex exhibits a saddle-like shape. The pyridine rings are twisted, thus allowing for the planarity of the nickel coordination sphere, which maintains a square planar geometry (figures 2 and 3).

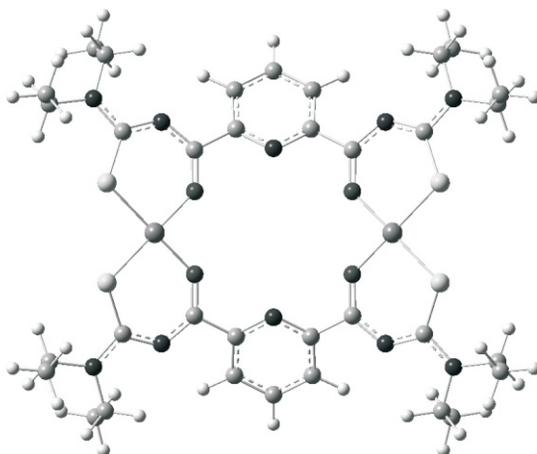


Figure 2. The structure of the nickel(II) complex $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, formed of $\text{H}_2[\text{tepytu}]$ (H_2L), in the gas phase, obtained by a geometry optimization. DFT calculations were performed with the hybrid B3LYP exchange correlations functional. The full geometry optimization of the binuclear complex has been carried out with the SDD basis set. The complex shows an overall symmetry of C_{2v} .

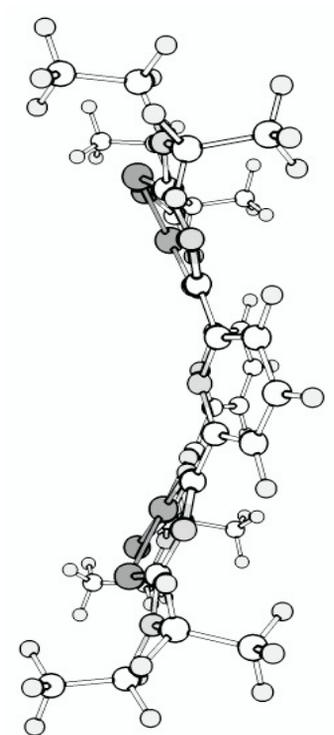


Figure 3. Side view of the structure of Ni[tepytu] in the gas phase, obtained by the same geometry optimization

The result shows the intramolecular distances in the cavity of the complex. This cavity can include guest molecules like water or methanol as realized, depending on the solvent. It can also incorporate cations like sodium. The guest may stabilize the chelate in contrast to a structural related ligand without the pyridine nitrogen.

Further X-ray structural determination work is under way.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Sylke Schmidt (from Universität Leipzig) for some potentiometric measurements. Bernd Schröder is grateful to Fundação Para a Ciência e Tecnologia, Lisboa, Portugal, and the European Social Fund (ESF) under the 3rd Community Support Framework (CSF), for the award of a Post-Doc scholarship (PRAXIS XXI/BPD 35131/2000).

LITERATURE

1. Ribeiro da Silva, M. A. V.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Silva, L. C. M.; Gomes, J. R. B.; Damas, A. M.; Dietze, F.; Hoyer, E. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 95-102.
2. Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Schröder, B.; Dietze, F.; Beyer, L. *J. Chem. Thermodynamics* **2004**, *36*, 627-631.
3. Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Schröder, B. *J. Chem. Thermodynamics* **2004**, *36*, 753-757.
4. Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Schröder, B. *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39*, 684-688.
5. Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Schröder, B.; Beyer, L.; Dietze, F. *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39*, 279-283.
6. Köhler, R.; Kirmse, R.; Richter, R.; Sieler, J.; Hoyer, E.; Beyer, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *537*, 133-144.
7. König, K.-H.; Kuge, M.; Kaul, L.; Pletsch, H.-J. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1251-1253.
8. Koch, K. R.; Bourne, S. A.; Coetzee, A.; Miller J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *18*, 3157-3161.
9. Hynes, M. J.; Walsh, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *8*, 1543-1546.
10. Kobake, Y.; Satoh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 789-790.
11. Schröder, U.; Beyer, L.; Sieler, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 630-633.
12. Beyer, L.; Hoyer, E.; Hennig, H.; Kirmse, R. **1975**, *317*, 829.
13. Koch, W.; Holthausen, M. C. A. *Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
14. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
15. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
16. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
17. Dunning Jr., T. H.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. Schaefer, H. F. III, Vol. 3 (Plenum, New York) 1976, 1-28.
18. Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866-872.

19. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
20. Beyer, L.; Hoyer, E.; Liebscher, J.; Hartmann, H. *Z. Chem.* **1981**, *21*, 81-91.
21. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *18*, 237-239.
22. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Talanta* **1996**, *43*, 1739-1753.
23. Bologni, L.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 71-75.
24. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *6*, 1195-1200.
25. Lomozik, L.; Jaskolski, M.; Wojciechowska, A. *Pol. J. Chem.* **1991**, *65*, 1797-1807.
26. Sabatini, A.; Vacca, A.; Gans, P. *Talanta* **1974**, *21*, 53-77.
27. Vacca, A.; Sabatini, A.; Gristina, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 45-53.
28. Sabatini, A.; Vacca, A. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *16*, 161-169.
29. Legett, D. J. (ed.) *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, New York, 1985.
30. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Hyperquad Manual*, Protonic Software (1995).

MODIFIED CONNECTIVITY INDEX AND THEIR APPLICATION TO ALKYL ALCOHOL QSPR MODELS

E. Cornwell*

SUMMARY.

A modification of topological index (${}^1 h_{com}$) was proposed. This modification consist in the numerical evaluation of all elements a_{ij} of the matrix used in ${}^1 h$ index definition, applying a product operator ($1/D^2$) to all original matrix a_{ij} elements. This factors a_{ij} are function of the distances between the graph vertexes (i, j) (molecular atoms distances).

The models obtained using this modified index (${}^1 h_{com}$) present a more good statistically indices respect when using the original one. Nevertheless the means errors produced on the differences of experimental and calculated dependent variables are not significantly different between both models.

Key words: Alcohols, modified connectivity index, mathematical model

INDICE DE CONECTIVIDAD MODIFICADO Y SUS APLICACIONES A MODELOS QSPR PARA ALCOHOLES ALQUÍLICOS

RESUMEN

Se propone un índice topológico modificado (${}^1 h_{com}$). Esta modificación consiste en una evaluación numérica de todos los elementos a_{ij} de la matriz usada en la definición del índice ${}^1 h$, aplicando un operador producto ($1/D^2$) a todos los elementos originales a_{ij} . Estos factores a_{ij} son función de la distancia entre los vértices del grafo (i, j) (distancias atómicas moleculares).

El modelo obtenido usando esta modificación en el índice (${}^1 h_{com}$), presenta mejores parámetros estadísticos respecto cuando se usa el índice original. Sin embargo, el error promedio producido en la diferencia entre la variable dependiente experimental y la calculada no muestran diferencias significativas entre ambos modelos.

Palabras clave: Alcoholes, índice de conectividad modificado, modelo matemático.

INTRODUCTION

The most important problem of quantitative structure-property relationship (QSPR) studies remains to be mathematical representation of chemical structure, that is, a representation of molecular structure with mathematical descriptors. Significant progress has been reported during recent years in the development of various topological, geometric, electrostatic and quantum chemical indices, to be used as molecular descriptor^{1,2}. Because of the simplicity of topological structural representation, these indices are sometimes preferred

¹ Departamento de Química Inorgánica y Analítica. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile, Olivos 1007, Santiago, Chile. E-mail ecornwel@ abello.dic.uchile.cl

to more complicated geometric, electrostatic, and quantum chemical descriptors. In general, there are causal relationships between the chemical structure of molecules and their physical properties. By constructing the quantitative structure relationship (QSPR) one would be able to predict the properties of any molecule and also obtained more profound insight into the different interaction present in any system from a theoretical view-point. A variety of QSPR models used physicochemical parameters such as dependent variables³; among these are boiling points and n-octanol / water partition coefficient (log P).

Topological indices (TIs) are numerical graph invariants that quantitatively characterize molecular structure. A graph $G = (V, E)$ is an ordered pair of two sets V and E , the former representing a nonempty set and the latter representing unordered pairs of elements of the set V . When V represent the atoms of a molecule and elements of E symbolize covalent bonds between pairs of atoms, then G becomes a molecular graph (or constitutional graph, because there is no stereochemical information). Such a graph depicts the topological of the chemical species. A graph is characterized using graph invariants. An invariant may be a polynomial, a sequence of number, or a single number. A numerical graph invariant (i.e., a single number) that characterizes the molecular structure is called a topological index⁴.

The original index^{1 h} to be treatise in this paper has a new idea on the adjacency matrix⁵ and is the base from the modification presented in this issue by the author.

METODOLOGY

The authors C. Yang and C. Zhong⁵, when used the molecular connectivity index (MCI) proposed other kind of values on the molecular grafos vertex (d_{ij}), indicating that by this way it is possible obtained a more discriminative differences between molecules. These authors defined the values o each grapho vertex (d_{ij}) by the sum of adjacency matrix $[A]_{\text{mxm}}$ raw elements. Each elements of $[A]_{\text{mxm}}$ matrix a_{ij} is obtained using the following criteria:

$$a_{ij} = \begin{cases} n + & i=j \\ 0 & i \neq j, \text{ vertexes } i \text{ and } j \text{ are no connected} \\ 1 + n_{\text{H}j} / 6 & i \neq j, \text{ vertexes } i \text{ and } j \text{ are connected} \end{cases}$$

Where n is a number of lone-pair electrons and d is the number of double bond of the atoms corresponding to vertex i , $n_{\text{H}j}$ is the number of hydrogen atoms connecting to the non-hydrogen atoms j .

For the first order (using one bridge counting (bond) between i, j vertex (atoms)) to evaluate the present topological indexes (MCI) used in this paper, the mathematical expression to evaluated^{1 h(5)} is.

$${}^1\chi^h = \sum_{j=1}^N \prod_{i=1}^2 (d_{ij})^{-0.5} \quad (1)$$

The proposed index (${}^1 h_{\text{corn}}$) is evaluated by the same expression 1. From this particular order one index, a modified MCI (${}^1 h_{\text{corn}}$) is proposed, based on ${}^1 h$ topological index but using and extended criteria to obtain matrix $[C]_{\text{mxm}}$ in which each element or grapho vertex c_{ij} value is obtained by the sum of the matrix $[C]_{\text{mxm}}$ row elements. In this case it is proposed that each element c_{ij} were defined by the following criteria.

$$c_{ij} = \begin{cases} n + \frac{1}{D} & i=j \\ (1 + n_{ij}/6) 1/D^2 & i \neq j, \text{ vertexes } i \text{ and } j \text{ are connected} \\ 0 & \text{if } i \neq j, \text{ vertexes } i \text{ and } j \text{ are not connected, then } D = 1 \end{cases}$$

Where D is an operator, its values are indicated in Table 1 in conjunction with the fractional values that indicated the distances between i and j vertexes (atoms). The distances are topological ones, using the short way between two vertexes, the fractional values are obtained in function of the modification premises concerning the definition of c_{ij} . In this case, each numerical evaluated vertex (atom, except hydrogen) contains the information of distances of all other vertexes (atoms of the molecule), that's a different situation that when used the concept used by the original authors⁵ explain in the case of a_{ij} where the adjacency distances are used.

To obtain modified connectivity index (${}^1 h_{\text{corn}}$) of a molecule, is used relation 1 considering c_{ij} values.

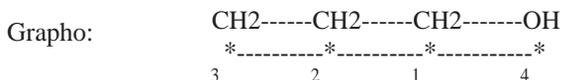
A numerical example to show the differences between both indexes, the original one and the proposed in this paper are present using *n*-propanol like a substrate. Matrices $[A]_{\text{mxm}}$, $[C]_{\text{mxm}}$; the sum of the matrices row elements, the (d_{ij}) vertexes grapho values and the MCI topological indexes ${}^1 h$, ${}^1 h_{\text{corn}}$ are calculated as follow:

Substance: $\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{OH}}$ (the way to enumerate the atoms is indifferent to calculus). Original adjacency matrix to obtain ${}^1 h$ is:

$$[A]_{\text{mxm}} = \begin{vmatrix} 0 & 1,3333 & 0 & 1,1667 \\ 1,3333 & 0 & 1,5000 & 0 \\ 0 & 1,3333 & 0 & 0 \\ 1,3333 & 0 & 0 & 4 \end{vmatrix}$$

Raw sum is:

$$\sum_{j=1}^4 a_{ij} = 2,5000 + 2,8333 + 1,3333 + 5,3333$$



Values of each vertex (d_{ij}) is: (1,3333; 2,8333; 2,5000; 5,3333)

The C. Yang and C. Zhong index is:

$${}^1\chi^h = \sum_{j=1}^N \prod_{i=1}^2 (d_{ij})^{-0.5} = (1,3333 * 2,8333)^{-0.5} + (2,8333 * 2,5000)^{-0.5} +$$

$(2,5000 * 5,3333) = 1,1641$ (published element for to 1-propanol in reference 5)

Proposed index by the present author paper is:

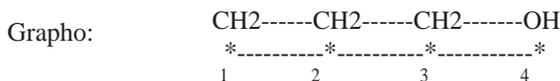
Substance: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (the way to enumerate atoms is indifferent to calculus)

The matrix for calculated the proposed index ${}^1\chi_{\text{com}}^h$ is:

$$[C]_{\text{mxm}} = \begin{vmatrix} 0 & 1,3333 & 0,3333 & 0,1296 \\ 1,5000 & 0 & 1,3333 & 0,2917 \\ 0,3750 & 1,3333 & 0 & 1,1667 \\ 10,1667 & 0,3333 & 0 & 4 \end{vmatrix}$$

The raw sum is:

$$\sum_{j=1}^4 c_{ij} = 1,7962 + 3,1250 + 2,8750 + 5,8333$$



Values of each vertex (d_{ij}) is: (1,7962, 3,1250, 2,8750, 5,8332)

The proposed index is:

$${}^1\chi_{\text{com}}^h = \sum_{j=1}^N \prod_{i=1}^2 (d_{ij})^{-0.5} = (1,7962 * 3,1250)^{-0.5} + (3,1250 * 2,8750)^{-0.5} + (2,8750 * 5,8333)^{-0.5} = 1,0000$$

To facilitate the calculus, y proposed the following program using Hewlett Packard 48 GX, if not, used Excel program.

1. Wright two list X and Y with C_{ij} extracted from the grafo {1,7962 3,1250 2,8750}, {3,1250 2,8750 5,8333}
2. Wright and keep in memory the following program before its named

```
<< -> X Y
<< XY*0,5^INV LIST
>>
>>
```

3. Put your two lists in stack 1 and 2 by ENTER function
4. Executed the program

Table 1 present 38 alcohols and two groups of physicals properties; column 2 and 3 are alcohols boiling points and logarithm values of octanol-water distributions constants ($\log P$)^{6,7} asterisk (*, **) in column 1 are calculated $\log P$ from on-line free software^{8,9}. Columns 4, 5, 8, 9 are: calculated boiling points, error defined from the difference of experimental boiling point minus calculated boiling points, calculated $\log P$ and its error defined like the experimental values minus calculated one, all using C. Yang topological index (${}^1\chi$) At the same way columns 6, 7, 10, 11 are obtained using the proposed ${}^1\chi_{\text{com}}^h$ by me.

Table 2 are values assigned to different molecular carbons types and operator used in function of the topological distances between vertices, these values are a_{ij} elements of $[c]_{\text{max}}$ matrix discussed belonging to an specific alcohol.

Table 1. Boiling points and octanol water partition constant (logP) Original (^{1 h}) and modified Index (^{1 h}_{corn}) of alkyl alcohols (*,**) means calculated values obtained by software. All calculated (Calc) are obtained by means of the treatise indices

Substances	Boiling log (P)		Boiling error		Boiling error		log (P) error		log (P) error		^{1 h}	^{1 h} _{corn}
	Points	°C	Points Calc.		Points Calc.		calc.		calc. Corn.			
			C. Yang	C. Yang	Corn.	Corn.	C. Yang	C. Yang	Corn.	Corn.		
1 ethanol	78,0	-0,30	65,5	12,48	69,4	8,58	-0,39	0,09	-0,23	-0,07	0,7955	0,7360
2 propanol	97,1	0,25	84,2	12,93	89,7	7,39	0,15	0,10	0,35	-0,10	1,1641	1,0000
3 butanol	117,6	0,88	103,2	14,44	109,4	8,19	0,70	0,18	0,91	-0,03	1,5395	1,2563
4 2-methyl-1-propanol	108,1	0,76	100,5	7,57	101,6	6,55	0,63	0,13	0,68	0,08	1,4875	1,1541
5 2-butanol	99,5	0,61	102,1	-2,64	104,6	-5,07	0,67	-0,06	0,77	-0,16	1,5194	1,1934
6 2-methyl-2-propanol	82,4	0,35	98,5	-16,13	93,7	-11,28	0,57	-0,22	0,46	-0,11	1,4481	1,0517
7 pentanol	138,0	1,56	122,1	15,87	129,0	8,96	1,25	0,31	1,46	0,10	1,9145	1,5118
8 3-methyl-1-butanol	131,0	1,16	119,7	11,26	116,4	14,57	1,19	-0,03	1,11	0,05	1,8672	1,3477
9 2-pentanol	119,3	1,19	120,9	-1,56	121,8	-2,48	1,22	-0,03	1,26	-0,07	1,8893	1,4173
10 3-pentanol	116,2	1,21	121,9	-5,75	124,4	-8,22	1,25	-0,04	1,33	-0,12	1,9109	1,4516
11 3-methyl-2-butanol	112,9	1,28	119,1	-6,22	116,8	-3,87	1,17	0,11	1,12	0,16	1,8549	1,3521
12 2-methyl-2-butanol	102,9	0,89	119,4	-17,12	114,0	-11,72	1,18	-0,29	1,04	-0,15	1,8609	1,3163
13 hexanol	157,6	2,03	141,1	16,50	148,1	9,50	1,80	0,23	2,01	0,02	2,2895	1,7598
14 2-ethyl-1-butanol*	147,0	1,78	140,8	6,18	140,4	6,60	1,80	-0,02	1,79	-0,01	2,2838	1,6596
15 3,3-dimethyl-1-butanol*	143,0	1,57	136,6	6,37	136,5	6,53	1,67	-0,10	1,68	-0,11	2,2011	1,6085
16 2-hexanol	140,0	1,76	139,8	0,15	144,5	-4,46	1,77	-0,01	1,90	-0,14	2,2647	1,7124
17 2,2-dimethyl-1-butanol*	136,5	1,57	138,3	-1,75	129,2	7,30	1,72	-0,15	1,47	0,10	2,2331	1,5139
18 3-hexanol	135,0	1,65	140,7	-5,68	143,5	-8,49	1,79	-0,14	1,87	-0,22	2,2811	1,6998
19 4-methyl-2-pentanol*	131,6	1,67	137,3	-5,69	135,2	-3,63	1,69	-0,02	1,64	0,03	2,2142	1,5923
20 2-methyl-2-pentanol	121,1	1,53	133,4	-12,32	133,1	-12,00	1,58	-0,05	1,58	-0,05	2,1376	1,5646
21 2,4 dimethyl-3-pentanol*	138,7	2,31	155,5	-16,75	147,2	-8,50	2,22	0,09	1,98	0,33	2,5731	1,7481
22 2,3 dimethyl-3-pentanol*	139,7	1,67	157,2	-17,54	144,4	-4,73	2,27	-0,60	1,90	-0,23	2,6084	1,7120
23 2,2 dimethyl-3-pentanol*	145,0	2,27	155,7	-10,68	143,4	1,57	2,23	0,04	1,87	0,40	2,5776	1,6990
24 3,3-dimethyl-2-butanol*	120,4	1,75	131,7	-11,29	125,0	-4,64	1,53	0,22	1,35	0,40	2,1035	1,4597
25 2,3-dimethyl-2-butanol*	118,4	1,48	136,7	-18,28	122,9	-4,48	1,68	-0,20	1,29	0,19	2,2020	1,4316
26 heptanol	176,4	2,72	160,1	16,32	166,7	9,74	2,35	0,37	2,53	0,19	2,6645	2,0013
27 2-heptanol	159,0	2,31	158,8	0,18	161,8	-2,84	2,32	-0,01	2,40	-0,09	2,6397	1,9386
28 3-heptanol	157,0	2,24	159,7	-2,67	162,2	-5,21	2,34	-0,10	2,41	-0,17	2,6564	1,9434
29 2,4-dimethyl-1-pentanol*	159,0	2,19	155,9	3,08	151,5	7,49	2,23	-0,04	2,10	0,09	2,5823	1,8041
30 4-heptanol	156,0	2,44	159,4	-3,40	162,6	-6,60	2,34	0,10	2,42	0,02	2,6512	1,9485
31 1-octanol	195,1	3,07	179,0	16,05	185,8	9,35	2,90	0,17	3,07	0,00	3,0395	2,2497
32 2-octanol	180,0	2,90	177,8	2,21	181,1	-1,06	2,87	0,03	2,94	-0,04	3,0147	2,1886
33 4-octanol	176,3	2,68	178,4	-2,10	180,8	-4,51	2,89	-0,21	2,93	-0,25	3,0266	2,1854
34 1-nonanol	213,3	3,67	198,0	15,28	203,8	9,53	3,45	0,22	3,58	0,09	3,4145	2,4841
35 3-nonanol*	195,0	3,36	199,0	-3,98	198,7	-3,74	3,48	-0,12	3,44	-0,08	3,4334	2,4187
36 4-nonanol*	192,5	3,36	197,6	-5,06	199,4	-6,87	3,44	-0,08	3,46	-0,10	3,4054	2,4269
37 5-nonanol*	193,0	3,36	197,4	-4,39	199,4	-6,36	3,44	-0,08	3,46	-0,10	3,4020	2,4267
38 decanol**	231,1	4,24	217,0	14,11	222,2	8,90	4,01	0,23	4,11	0,13	3,7895	2,7239

Table 2. Assignment values to different carbon types and alcohol group in function of topological distances between vertices.

Operator	-CH ₃	-CH ₂	-CH	-C-	-OH
Value	Value	Value	Value	Value	Value
1	1,5000	1,3333	1,1667	1,0000	1,1667
4	0,3750	0,3333	0,2917	,2500	0,2917
9	0,1667	0,14281	0,1296	0,1111	0,1296
16	0,0938	0,0833	0,0729	0,0625	0,0729
25	0,0600	0,0533	0,0467	0,0400	0,0467
36	0,0417	0,0370	0,0324	0,0278	0,0324
49	0,0306	0,0272	0,0238	0,0204	0,0238
64	0,0234	0,0208	0,0182	0,0156	0,0182
81	0,0185	0,0165	0,0144	0,0123	0,0144
100	0,0150	0,0133	0,0117	0,0100	0,0117
121	0,0124	0,0110	0,0096	0,0083	0,0096

The mathematical model using the original topological index (${}^1 h$)⁵ applied to the alcohols boiling points (B.P.) and log P are represented by equations 1 and 2

$$\begin{aligned}
 \text{B.P.} &= 50,5931 (2,6943) * {}^1 h + 25,2709 (6,5558) & 1) \\
 r &= 0,9525 \\
 \text{s.d.} &= 11,0443 \\
 F &= 352,5946 \\
 \log(P) &= -1,5541 (0,1098) * {}^1 h + 1,4670 (0,04515) & 2) \\
 r &= 0,9834 \\
 \text{s.d.} &= 0,1851 \\
 F &= 1055,8395
 \end{aligned}$$

The modeling using the proposed modification on original topological index (${}^1 h_{\text{corn}}$) used by C. Yang and C. Zhong⁵ (${}^1 h$) applied to the alcohols boiling points (B.P.) and log P are represented by equations 3 and 4.

$$\text{B. P.} = 12,8552(4,9008) + 76,8533(2,7836) * 1^h_{\text{com}} \quad 3)$$

$$r = 0,9772$$

$$\text{s.d.} = 7,7056$$

$$F = 762,2778$$

$$\log(\text{P}) = -1,8330(0,1032) + 2,1808(0,0586) * 1^h_{\text{com}} \quad 4)$$

$$r = 0,9873$$

$$\text{s.d.} = 0,1622$$

$$F = 1384,8899$$

In Table 3 are present the principal statistically relation for both topological index proposition, based on experimental and calculated linear regressions for the alcohols boiling points and log P ratio.

Table 3. Statistical parameters from boiling points and log (P)

Treatise	r	s.d	F
From experimental and calculated boiling points, Yang Proposition	0,9526	11,0440	352,608
From experimental and calculated boiling points, proposed in this issue	0,9772	7,7058	762,251
From experimental and calculated log (P) Yang Proposition	0,9832	0,1858	1 047,2997
From experimental and calculated log(P) proposed in this issue	0,9872	0,1623	1 382,739

The symbols on the head of Table 3 are: Correlation coefficient, correlation standard deviations and the Fisher statistically index.

The correlation type used is $y = m * x + n$

Equations 1,2,3, and 4 has a p-value in ANOVA analysis less than 0.01; this means there is a statistically significant relationship between variables (dependent-independent) at 99% confidence level. For B. P. vs. 1^h_{com} the mean absolute error (MAE) is 6,882 it is the average value of the residual. Since the p-value is greater than 0,05 for Durbin- Watson statistic test

(D.W.), its means there is no indication of serial autocorrelation in the residuals. For $\log(P)$ vs. ${}^1 h_{\text{corn}}$ MAE is 0,1375 that is the average of the residual; the D. W. test is the same than the preceding one, that is, there is no indicative of serial autocorrelation in the residuals. The differences of the experimental boiling points and calculated boiling points from C. Yang proposition⁵ and the differences of the experimental boiling points and calculated using my proposition based on the C. Yang modified topological index named in both cases errors, Table 1 (column 5, 7) present for independent t-Test (errors of C. Yang and errors of my proposition) a means value of $5,26E^{-4}$ and variance of 0,034 and $-5,26E^{-4}$ and variance of 0,026 respectability with a value of Student test of -0,027 with a probability of 0,978. These means that at the 0,05 level, the two means are not significantly different; the same treatise with errors from $\log(P)$ Table 1 (column 9,11) are made, with a means values of $-5,26E^{-4}$ and variance of 118,67 and $-2,63E^{-4}$ and variance of 57,77 for case of C. Yang and my proposition on $\log(P)$ study with a value of Student test of $1,22E^{-4}$ with a probability of 0,999, these means at the 0,05 level that the two means are not significantly different.

All calculus were made based on special software and literature^{10,11,12}

The residuals for boiling points, or root-mean-square error (rms), (RMSE)^{13,14} obtained for Yang and the proposed in this paper are 10,7497 and 7,5001, respectively and for $\log(P)$ 0,1801 and 0,1579, respectively. This indicated a better model when using ${}^1 h_{\text{corn}}$ index than the original one.

CONCLUSIONS

- The redefinition of c_{ij} when i and j are not adjacency elements to obtained $[C]_{\text{mxm}}$ matrix, produced minor RMSE values for calculated boiling points and $\log(P)$ treatise that when used models in which its incorporated original topological index used by C. Yang and C. Zhong (${}^1 h$) and superior statistically linear regressions parameters.
- The new index is easy to applied with the aid of Table 2

REFERENCES

1. A. R. Katritzky.; E. V. Gordeeva. *J. Chem Inf. Comput. Sci.* (1993) **33**, 835
2. M. Karelson., V. S. Lobanov., A. R. Katritzky. *Chem Rev.* (1996) **96**, 1027
3. J. Ariens. "Drug Design" Volume I. Academic Press (1971) page 271-445.
4. S.C. Basak., A. T. Balaban G. D. Grundwald, D.D. Gute. . *J. Chem Inf. Comput Sci.* (2000) **40**, 891
5. C. Yang., C. Zhong., *J. Chem Inf. Comput. Sci.* (2003) **43**, 1998
6. L. H. Hall.; L. B. Kier. *J. Chem Inf. Comput. Sci.* (1995) **35**, 1039
7. M. H. Abraham.; H. S. Ghadha. ; G. S. Whiting. ; R. C. Mitchel. *J. Pharm. Sci.* (1994) **83**, 1085

8. //logkow.cisti.nrc.ca/logkow/search.html (*)
9. //146.107.217.178/web/alogps/ (**)
10. Statgraphic Plus 5.1 Copyright 1994-2001 Statistically Graphic Corp.
11. Origin 73R1 V7. 0301 (B30019) Copyright © 1991-2002 Origin Lab. Corporation. One Round Plaza Northampton MA 01060 USA.
12. D. L. Massart., B.G.M. Vandeginste., S.N.N. Deming., Y. Machotte., L. Kaufman “ Chemometric a textbook” Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1998.
13. S. Lin., S. Cai, C. Cao., Z. Li. *J.Chem Inf. Comput. Sci.* (2000) **40**, 1337 // en wikipedia.org/wiki/Root_mean_square_deviation

SYNTHESIS AND EPR CHARACTERIZATION OF COPPER AND VANADYL COMPLEXES DERIVED FROM PYRAZOLONE

Sergio Zamorano*, Juan Camus and A. Meghea**

ABSTRACT

The synthesis of complexes from copper (II) and vanadyl (VO^{2+}) with pyrazolone ligands Pir-C₆, Pir-C₈ and Pir-C₁₂ are described. The EPR spectra of this compounds are interpreted and the physical and spectroscopic measurements were made.

Key words: Synthesis of complexes, pyrazolone ligands, EPR spectra

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN POR EPR DE COMPLEJOS DE COBRE Y VANADILLO DERIVADOS DE LA PIRAZOLONA

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de complejos a partir de cobre (II) y vanadilo (VO^{2+}) con ligandos de pirazolona Pir-C₆, Pir-C₈ y Pir-C₁₂. Se interpretan los espectros EPR de estos compuestos y se dan las medidas físicas y espectroscópicas.

INTRODUCTION

Compounds of the transition metals ions with unpaired electrons are paramagnetics and EPR has been used extensively to investigate, the electronic structure of transition metals ion and the nature of the chemical bond M-L; in this sense, there are many excellent textbooks and review articles^{1,2} deal with this subject in detail.

Low temperatures are frequently required to detect EPR spectra; however, at room temperature, the presence of ligands eliminate the effects of spin-spin interaction which produce line broadening and the signal obtained gives detailed information about the ground state electronic structure of the paramagnetic ion "diluted" into diamagnetic host crystal: - the specific oxidation state, the symmetry of the crystalline electric field about the ion,- the nature of the ground state d orbital and its relation to structure, -the extent of covalence of the metal ligand bond and – the presence of the Jahn-Teller effect. The EPR spectra also is used to study the distortion in the macrocyclic ring of copper (II) chlorophylls³. The covalence parameters obtained from EPR spectra, are high indicating an appreciable ionic character of the metal-ligand bond in the copper complexes of quinoxalinic ligands⁴

* Departamento de Biología y Química. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Playa Ancha. Valparaíso. Chile

** Applied Spectroscopy Laboratory. Faculty of Industrial Chemistry. Politehnic University of Bucharest. Romania.
szamora@upla.cl; jcamus@upla.cl

EXPERIMENTAL

Materials and methods

Analytical reagent grade chemicals were used for the synthesis of the compounds. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of the ligands and its metal complexes as KBr pellets were recorded in the spectral range 4000-400 cm^{-1} with a Bruker FTIR Vector 22. ESR spectra were recorded on a Bruker ECS 106 spectrometer operating in the X-band (9,78 GHz). Traces of Mn^{2+} were used as the g marker ($g_3=2,03584$; $g_4=1,98040$ with $H_3=3179,5$ and $H_4=3268,5$). The C, H, N, and S content was analysed on a Microanalyser Fisons EA-1108 CHNS-O.

Synthesis of ligands

Pir-C₆: 4-Dithiocarboxilate of hexil-phenyl-3-metil-5-pyrazolone⁵. Phenylpyrazolone (12,5 mmol) 2,175 g, were dissolved in 50 ml of ethanol, in hot alcoholic solution of KOH (0,700 g in 50 ml of EtOH) by refluxing one hour. The original solution is transparent and yellow. After cooling to room temperature was added 1 ml of CS_2 , then the colour of the solution changed to orange. The resultant solution was stirred by 8 hours at room temperature and 1 hour by refluxing.

After cooling was added 3,5 ml of 1-bromohexane and refluxing during 24 hours. The resultant solution was distilled for to concentrate and then was recrystallized at cool temperature for one week.

The solid was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried under reduced pressure at room temperature (yied 21,77%). The melting point of the product is 117,2°C The planar structure of the ligand L_1 is shown in figure 1.

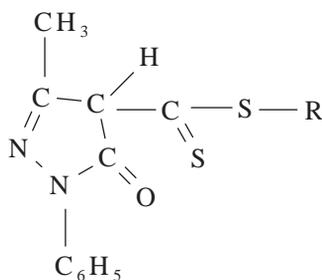


Figure 1. Structure of ligands

In the ligand L_1 : R is $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$

In the ligand L_2 : R is $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$

In the ligand L_3 : R is $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$

Pir-C₈ : 4-Dithiocarboxilate of octil- phenyl-3-metil-5-pirazolone⁵. Phenylpyrazolone (12,5 mmol) 2,175 g, were dissolved in 50 ml of ethanol, in hot alcoholic solution of KOH (0.700 g in 50 ml of EtOH) by refluxing one hour. The original solution is transparent and yellow. After cooling to room temperature was added 1 ml of CS₂; then the colour of the solution changed to orange. The resultant solution was stirred by 8 hours at room temperature and 1 hour by refluxing.

After cooling was added 3,0 ml of 1-bromooctane and refluxing during 24 hours. The resultant solution was distilled for to concentrate and then was recrystallized at cool temperature for one week.

The yellow solid was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried under reduced pressure at room temperature (yield 21,65%). The melting point of the product is 68,9°C. The planar structure of the ligand L₂ is shown in figure 1.

Pir-C₁₂ : 4-Ditiocarboxilato de dodecil- fenil-3-metil-5-pirazolona⁶. Phenylpyrazolone (12,5 mmol) 2,175 g, were dissolved in 50 ml of ethanol, in hot alcoholic solution of KOH (0,700 g in 50 ml of EtOH) by refluxing one hour. The original solution is transparent and yellow. After cooling to room temperature was added 1 ml of CS₂, then the colour of the solution changed to orange. The resultant solution was stirred by 8 hours at room temperature and 1 hour by refluxing.

After cooling was added 3,5 ml of 1-bromodecane and refluxing during 24 hours. The resultant solution was distilled for to concentrate and then was recrystallized at cool temperature for one week.

The yellow solid was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried under reduced pressure at room temperature (yield 23,15%). The melting point of the product is 117,2°C. The planar structure of the ligand L₃ is shown in figure 1.

Synthesis of complexes

Pir-C₆ + Cu (II). 4-Dithiocarboxilate of hexyl- phenyl-3-metil-5-pirazolone (10 mg) was dissolved in 50 ml of EtOH obtaining the yellow solution. To this solution was added 109,5 mg of the copper(II) acetate dissolved in 20 ml of EtOH obtaining the maroom solution. The solution was refluxed for 1 h. Then was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried under reduced pressure at 20°C. The obtained solid is deep green (yield 46,03%).

Pir-C₆ + VO²⁺. 4-Dithiocarboxilate of hexyl- phenyl-3-metil-5-pirazolone (50 mg) was dissolved in 50 ml of EtOH obtaining the yellow solution. To this solution was added 13.55 mg of vanadyl sulphate dissolved in 12,6 mg of sodium bicarbonate dissolving in 1 ml of water and 3 ml of EtOH solution. The yellow-oranged solution obtained was refluxed for 1 h. Then was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried at room temperature. The obtained solid is yellow-green (yield 40,91%).

Pir-C₈ + Cu (II). 4-Dithiocarboxilate of octyl- phenyl-3-metil-5-pirazolone (50 mg) was dissolved in 50 ml of EtOH obtaining the yellow solution. To this solution was added 13,78 mg of copper(II) acetate dissolved dissolved in 20 ml of EtOH obtaining the maroom

solution . The solution was refluxed for 1 h. Then was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried at room temperature . The obtained solid is deep green (yield 88,50%).

Pir-C₈ + VO²⁺. 4-Dithiocarboxilate of octyl- phenyl-3-methyl-5-pirazolone (100 mg) was dissolved in 25 ml of EtOH obtaining the yellow solution. To this solution was added 24,99 mg of vanadyl sulphate dissolved in 1ml of water and 3 ml of EtOH The green solution was refluxed for 1 h. Then was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried at room temperature . The obtained solid is green (yield 53,97%)

Pir-C₁₂ + Cu (II). 4-Dithiocarboxilate of dodecyl-1- phenyl-3-methyl-5-pirazolone (100 mg) was dissolved in 50 ml of EtOH obtaining the yellow solution. To this solution was added 107,6 mg of the cooper(II) acetate dissolved in 20 ml of EtOH obtaining the red- green solution . The solution was refluxed for 1 h. Then was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried at 20°C . The obtained solid is dark green (yield 79,09%)

Pir-C₁₂ + VO²⁺. 4-Dithiocarboxilate of dodecyl-1-phenyl-3-methyl-5-pirazolone (50 mg) was dissolved in 50 ml of EtOH obtaining the yellow solution. To this solution was added 10,82 mg of of vanadyl sulphate and 10,08 mg of sodium bicarbonate dissolved in 1ml of water and 3 ml of EtOH obtaining the orange-red solution . The solution was refluxed for 1 h. Then was filtered off, washed with water, EtOH and ether and dried at room temperature . The obtained solid is green (yield 59,44%)

RESULTS AND DISCUSSIONS

All the copper (II) and vanadyl(II) complexes: Cu(PirC₆)₂, Cu(PirC₈)₂ and Cu(PirC₁₂)₂, VO(PirC₆)₂, VO(PirC₈)₂ and VO(PirC₁₂)₂ are green. They are stable solids, soluble in DMSO, DMF and CHCl₃, and insoluble in alcohol and water. The elemental analysis agree well with a 1:2 metal:ligand stoichiometry for all the complexes (table 1). The conductivity values measured en DMSO at room temperature fall in the range expected for these electrolytes.

Table 1. Analytical data of the ligand and its metal complexes.

Compounds	Found (Calculated),%			
	% C	% H	% N	% S
Pir-C₆	61,20 (61,07)	6,66 (6,59)	8,38 (8,38)	18,43 (19,16)
[Cu(Pir-C₆)₂]	54,61 (55,93)	5,78 (5,76)	7,39 (7,68)	17,62 (17,55)
[VO(Pir-C₆)₂]	54,12 (55,67)	5,69 (5,73)	7,29 (7,64)	17,16 (17,46)
Pir-C₈	63,02 (62,98)	8,12 (7,18)	7,85 (7,73)	16,56 (17,68)
[Cu(Pir-C₈)₂]	58,27 (58,05)	6,08 (6,36)	7,38 (7,13)	17,42 (16,29)
[VO(Pir-C₈)₂]	59,86 (57,80)	6,84 (6,33)	7,44 (7,09)	11,44 (16,22)
Pir-C₁₂	66,02 (66,02)	8,13 (8,13)	6,84 (6,70)	14,48 (15,31)
[Cu(Pir-C₁₂)₂]	61,53 (61,50)	7,46 (7,35)	6,93 (6,24)	14,58 (14,26)
[VO(Pir-C₁₂)₂]	59,91 (61,27)	7,32 (7,32)	6,80 (6,22)	14,67 (14,21)

IR spectra

In the ligand Pir-C₆ the (C=S) vibrations appear as a low band at 1058 cm⁻¹. The same band appear at 1063 and 1065 cm⁻¹ in the copper and vanadyl complex, respectively, is suggestive of the chelating character of the ligand in the case of the metal complexes. In the case of the ligand Pir-C₈ the (C=S) vibrations appear as a low band at 1060 cm⁻¹. The same band appear at 1064 cm⁻¹ in the copper and vanadyl complex, respectively. And in the ligand Pir-C₁₂ the (C=S) vibrations appear as a low band at 1058 cm⁻¹. The same band appear at 1062 cm⁻¹ in the copper and vanadyl complex, respectively. (table 2).

Table 2. Characteristic IR peaks (cm⁻¹) of the ligand and its metal complexes

	Methyl Group	Pirazol ring	Bencenic ring		C=S	V=O
Pir-C₆	2928	1525 1457	756	688	1058	
[Cu(Pir-C ₆) ₂]	2928	1552 1455	755	690	1063	
[VO(Pir-C ₆) ₂]	2927	1536 1442	756	690	1065	1001
Pir-C₈	2923	1558 1458	751	688	1060	
[Cu(Pir-C ₈) ₂]	2925	1551 1457	755	689	1064	
[VO(Pir-C ₈) ₂]	2925	1548 1446	755	688	1064	
Pir-C₁₂	2921	1562 1459	751	688	1058	
[Cu(Pir-C ₁₂) ₂]	2923	1561 1468	754	690	1062	
[VO(Pir-C ₁₂) ₂]	2923	1550 1449	753	688	1062	1012

EPR spectra

The EPR spectra of the copper complexes shows that all three spectra are very intensive indicating the presence of Cu(II) ion, mainly into an axially elongated geometry. This is most evident in Cu (PirC₁₂)₂ compound, having parameters $g_{\parallel} > g_{\perp}$. For compounds Cu(PirC₈)₂ and Cu(PirC₆)₂ an increasing third component is noted, corresponding to a compression, the resulted spectra being characteristic for a rhombic distorted surroundings. Such a geometry may be assessed to a five- or six- coordination round Cu²⁺ ion (possibly with one or two water molecules). Therefore, for Cu (PirC₁₂)₂ having most bulk ligand, a four-coordination is adopted, and the axially elongated pattern of EPR spectra as well as its electronic spectra are arguments for a square planar geometry.

The EPR spectra of the vanadyl complexes show that the VO(PirC₆)₂ and VO(PirC₁₂)₂ spectra are intensive with a good hyperfine structure. The eight hyperfine lines are observed exhibiting a variation in linewidth of which is typical^{7,8}. Hyperfine couplings are large, but a large nuclear moment and spin cause a large line width which tends to obscure the hyperfine structure however, in this case, we can determine the g and A parameters. The higher A value is associated with greater localisation of the electron on the metal because of the increased electrophilic nature of the ligands and consequent, reduced covalence of the V-O (chelate) bonds. These complexes probably has the square pyramid structure. The spectra of the VO(PirC₈)₂ complex, presents only one broad band and a bad resolution of the hyperfine

structure, that allow to determine only the parameter $g=1,9930$ and $A=39,13$ for the square pyramid structure. A lower A value is possible due to the presence of solvent⁹⁻¹², (because of the greater delocalization of the unpaired electron), and the system are very sensitive to solvation and coordination.

The EPR data of the copper and vanadyl complexes is shown in the table 3.

The EPR spectra of the two complexes are shown in figure 2 and 3.

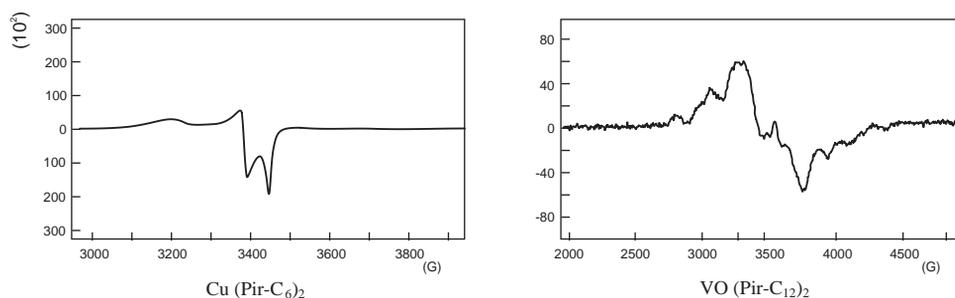


Figure 2. EPR spectra of the copper complex. Figure 3. EPR spectra of the vanadyl complex

Table 3. EPR data for copper complexes as crystalline powders at room temperature

Compound	g_1	g_2 / g_{\perp}	g_3 / g_{\parallel}
$\text{Cu}(\text{PirC}_6)_2$	2,0277	2,0633	2,1781
$\text{Cu}(\text{PirC}_8)_2$	2,0273	2,0647	2,1792
$\text{Cu}(\text{PirC}_{12})_2$	-----	2,0467	2,1459

Compound	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
$\text{VO}(\text{Pir-C}_6)_2$	1,8494	1,8220	223,68	78,95
$\text{VO}(\text{Pir-C}_{12})_2$	1,9677	1,8254	211,84	78,94

Compound	g	A_T
$\text{VO}(\text{Pir-C}_8)_2$	1,9930	39,13

Electronic spectra

The brown colour of the $\text{Cu}(\text{PirC}_{12})_2$ complex points out that the charge transfer transition M-L in 400 nm region is dominant, while absorption in 600-700 nm domain specific for d-d transition is rather diminished. The absence of an absorption band after 750 nm rules out a tetrahedral geometry.

Far from this behaviour, electronic spectra of $\text{Cu}(\text{PirC}_8)_2$ complex have a prominent band at 640 nm and the greenish colour as well as shape of EPR spectra indicate a rhombic distortion; for instance, a distorted pyramid.

This rhombic distortion is enhanced in $\text{Cu}(\text{PirC}_8)_2$ complex, which having the smallest ligand, allow for one or two water molecules to be accommodated into a distorted pyramidal or octahedral surroundings.

Structure of complexes

The pyrazolone ligands are two donor atoms for coordinating to the metal, the sulphur and the oxygen. Supposing that two oxygen and two sulphur atoms of the ligand are coordinated to the metal, as seems likely from an inspection of molecular model, it follows that the complexes would be four coordinate with respect to the bidentate ligand as shown in figure 4.

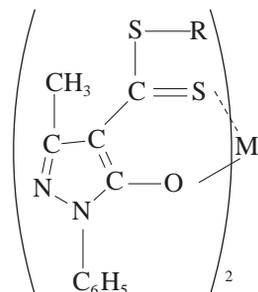


Figure 4. Suggested structure for the metal complexes ($M = \text{Cu}(\text{II})$ and $\text{VO}(\text{II})$)

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their sincere thanks to Dirección General de Investigación of the Universidad de Playa Ancha for financial support, as well as to Applied Spectroscopy Laboratory. Faculty of Industrial Chemistry. Politechnical University of Bucharest for carrying out the EPR measurements.

REFERENCES

1. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol 13. Acad. Press N.Y. and London Ed. H.J. Emeleus and A.G. Sharpe. 1970.
2. Altshuler, S. And Kozyrev, B.M., "Electron Paramagnetic Resonance". Acad. Press, N. Y. and London. 1964.
3. Nonomura Y., Yoshioka N., and Inoue H., *Inog. Chim. Acta* 224, 181-184 (1994)
4. Camus, J., Meghea A., and Anacona, J.R., *Polyhedron* Vol 15, Nº 17, pp 2953-2958, 1996.
5. Alfaro M. Aldo. Sintesis de tioderivados de Pirazolona. Tesis. Facultad de Ciencias. Universidad de Playa Ancha. 1989.
6. Jeria H. Patricia. Sintesis y caracterización de compuestos de coordinación de Pt(II), Cu(II) y Uranilo con 4-ditiocarboxilato de decil-1-fenil-3-metil-5-pirazolona y 4-ditiocarboxilato de dodecil-1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Tesis. Facultad de Ciencias. Universidad de Playa Ancha. 1994.
7. Bernal, L. And Rieger P.H., *Inorg. Chem.* 2, 256, (1963)
8. Guzy, C.M., Raynor, J.B., and Symons, M.C.R., *J. Chem. Soc.* Ap. 2791 (1969)
9. Kivelson D. and Lee S.K. *J. Chem. Phys.* 41, 1896 (1964)
10. Walker F.A., Carlin, R.L. and Rieger, P.H., *J. Chem. Phys.* 45, 4181 (1966)
11. Kuska, H.A. and Rogers, M. T. *Inorg. Chem.* 5, 313 (1966)
12. Guzy C.M., Raynor, J.B. and Symons M.C.R., *J. Chem. Soc.* A 2791 (1969)

PREPARACIÓN SIMPLE DE NUEVAS *N*-ARIL-*N*-(3-INDOLMETIL) ACETAMIDAS Y SU ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

Josué S. Bello¹, Diego F. Amado¹, Vladímir V. Kouznetsov*

RESUMEN

La síntesis de nuevas *N*-aril-*N*-(3-indolmetil)acetamidas, basada en un paso inicial de la reacción de iminozación del indol-3-carbaldehído, ha sido reportada. Las estructuras de los indoles C-3 sustituidos fueron confirmadas por los estudios de ¹H-RMN, ¹³C-RMN y experimentos de 2D-RMN.

Palabras clave: derivados de indol, reacción de acetilación chemo-selectiva.

SIMPLE PREPARATION OF NEW *N*-ARYL-*N*-(3-INDOLMETHYL) ACETAMIDES AND THEIR SPECTROSCOPIC ANALYSIS

ABSTRACT

The synthesis of new *N*-aryl-*N*-(3-indolmethyl)acetamides based on first step iminozation reaction of indol-3-carbaldehyde is reported. The structures of the C-3 substituted indoles were confirmed by ¹H-NMR and ¹³C-NMR studies supported by inverse-detected 2D NMR experiments.

Key words: indole derivatives, chemo-selective acetylation reaction.

INTRODUCTION

The research of the indole chemistry has been and still is one of the most active areas of heterocyclic chemistry. In recent years, much interest has been attracted to the preparation of substituted indoles due to their numerous biologically significant activities.¹ The 3-indolylmethanamine derivatives **1** were the important intermediates of the natural and natural-like products, such as hydro-? -carboline and pyrido[4,3-*b*]indole derivatives.² This 3-indolyl methanamine motif is also embedded in numerous indole alkaloids from simple alkaloid gramine **2** to complex aspidospermine alkaloid **3**³ (figure 1).

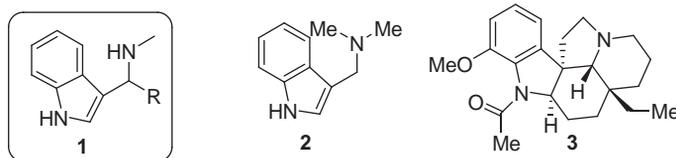


Figure 1. Relevant natural alkaloids derived from the 3-indolylmethanamine system

¹ Laboratorio de Química Orgánica y Biomolecular, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Colombia. Fax: +57 7 6 456737. E-mail: kouznet@uis.edu.co.

As a result of their biological and synthetic importance, a variety of methods have been reported for the preparation of 3-substituted indoles, using indol or 3-indolcarboxyaldehyde as starting materials. Generally, the Mannich reaction⁴ and the catalyzed Friedel-Crafts alkylation reactions of indoles⁵ are considered as a powerful carbon-carbon bond process to afford the 3-indolylmethanamine derivatives **1**. However, another synthetic route to these compounds by using 3-indolcarboxyaldehyde, via its imino derivatives formation, is valid. This route has been employed by our laboratory, which recently started an own medicinal program directed to small molecules for drug delivery. We were particularly interested in 3-indolylmethanamine derivatives molecules that could serve as useful precursors to many drug-like indolic compounds in our quest for compounds with antiparasitic properties.⁶ To the best of our knowledge, a simple preparation of new (3-indolmethyl)acetamide and (1-acetylindolmethyl-3)acetamide regulating only a solvent nature has not been described. The results of our investigation on preparation, spectral and structural characterization of new two acetamides based on 3-indolyl methanamine motif are reported in this work.

EXPERIMENTAL

All reagents were purchased from Aldrich, commercial grade. The purity of the products and the composition of the reaction mixtures were monitored by thin layer chromatography over Silufol UV₂₅₄ 0,25 mm-thick chromatoplates. Product isolation and purification were performed by column chromatography over silica gel, using ethyl acetate-petroleum ether mixtures as eluents. The IR spectra were measured with a LUMEX INFRALUM FT-02 spectrophotometer in KBr. The ¹H-NMR spectra were acquired Bruker Advance AM-400 spectrometers using CDCl₃ as a solvent and TMS as internal reference. The mass spectra were obtained on an HP 5890A series II gas chromatograph interfaced to an HP 5972 mass selective detector that used electron impact ionization (70 eV).

N-(3-Indolyden)-2-cyanoaniline (**6**)

A mixture of the indol-3-carbaldehyde (figure 2) **4** (1,18 g, 8,14 mmol), the 2-cyanoaniline **5** (1,15 g, 9,77 mmol), and the glacial AcOH (7,40 mL) was prepared in dry toluene (50 mL). The reaction mixture was stirred and refluxed for 8 hours with a Dean-Stark trap. Once the reaction mixture was allowed to room temperature, the precipitated solid was filtered and washed with petroleum ether. Then, it was dried to vacuum to obtain 1,90 g (7,76 mmol, 95%) of clean white and stable solid product **6**. *R*_f: 0,44 (2:1 petroleum ether/ethyl acetate). Mp. 207-208 °C. Anal. calcd for C₁₆H₁₁N₃: C, 78,35; H, 4,52; N, 17,13. M = 245,10. Found: C, 78,16; H, 4,67; N, 17,18. GC-MS: *R*_t = 29,34 min; *m/z* (%): 245 (M⁺, 100), 218 (12), 190 (8), 142 (18), 116 (19), 89 (14). IR (KBr): 3386 ν_(NH), 2222 ν_(CN), 1612 ν_(C=N), 1423 ν_(C=C), 1338 ν_(C-N) cm⁻¹.

2-*N*-[(1*H*-Indol-3-ylmethyl)]aminobenzonitrile (**7**)

To an ethanol solution (100 mL) of 2,00 g (8,16 mmol) of the *N*-(3-indolyden)-2-cyanoaniline **6**, 1,54 g (40,7 mmol) of NaBH₄ in small proportions were slowly added to the reaction mixture. After the addition of the reductive agent, the reaction mixture was refluxed for 90 min. The reaction mixture was allowed to room temperature and diluted with 100 mL of distilled water to give the white precipitated solid, which was filtered and vacuum dried to obtain 1,40 g (5,97 mmol, 70%) of the product **7**. *R*_f 0,43 (3:1 petroleum ether/ethyl acetate).

Mp. 148-149 °C. Anal. calcd for $C_{16}H_{13}N_3$: C, 77,71; H, 5,30; N, 16,99. M = 247,11. Found: C, 77,53; H, 5,57; N, 16,90. GC-MS: $R_t = 26,42$ min; m/z (%): 247 (M^+ , 7), 207 (8), 149 (9), 130 (100), 118 (36), 102 (23), 91 (18). IR (KBr): 3402 $\nu_{(NH)}$, 3352 $\nu_{(NH-indol)}$, 2218 $\nu_{(CN)}$, 1605 $\nu_{(NH)}$, 1419 $\nu_{(C-C)}$, 1335 $\nu_{(C-N)}$ cm^{-1} ; 1H NMR (400 MHz): δ 8,12 (1H, br.s, H-N), 7,63 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, 4- H_{indol}), 7,22 (1H, dd, $J = 8,8, 6,1$ Hz, 5'- H_{Ar}), 7,40-7,36 (3H, m, 2,5,6- H_{indol}), 7,17-7,3 (2H, m, 7- H_{indol} , 3'- H_{Ar}), 6,81 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, 6'- H_{Ar}), 6,68 (1H, t, $J = 7,5$ Hz, 4'- H_{Ar}), 4,84 (1H, br.s, H-N), 4,56 (2H, d, $J = 4,9$ Hz, $-CH_2$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz): δ 150,2, 136,3, 134,6 (+), 132,3 (+), 126,5, 122,7 (+), 122,5 (+), 119,9 (+) 118,6 (+), 117,1, 116,1 (+), 112,3, 111,3 (+), 110,9 (+), 95,6, 39,4 (-) ppm.

***N*-(2-Cyanophenyl)-*N*-(1*H*-indol-3-ylmethyl)acetamide (8)**

A mixture of the amine **7** (1,00 g, 4,05 mmol), acetic anhydride (1,65 g, 16,20 mmol), and Et_3N (1,22 g, 12,10 mmol) was prepared in dry toluene (20 mL). The reaction mixture was heated to 70 °C for 3 hours. The reaction mixture was allowed to room temperature and treated with 30 mL of aqueous Na_2CO_3 and extracted with ethyl acetate (3 x 30mL). The organic layer was dried over Na_2SO_4 and after, concentrated in vacuum. The crude product was purified through silica gel preparative chromatography with petroleum ether / ethyl acetate (10:1) to obtain a white solid acetamide **8** 0,50 g (1,73 mmol, 43%). R_t 0,43 (3:1 petroleum ether/ethyl acetate). Mp. 144-145 °C. Anal. calcd for $C_{18}H_{15}N_3O$: C, 74,72; H, 5,23; N, 14,52. M = 289,33. Found: C, 74,64; H, 5,49; N, 14,37. GC-MS: $R_t = 27,94$ min; m/z (%): 289 (M^+ , 12), 246 (3), 190 (8), 172 (23), 130 (100), 118 (22), 102 (11), 77 (9). IR (KBr): 3342 $\nu_{(NH)}$, 2211 $\nu_{(CN)}$, 1701 $\nu_{(NC=O)}$, 1674 $\nu_{(N-H)}$, 1450 $\nu_{(C-C)}$, 1371 $\nu_{(C-N)}$ cm^{-1} ; 1H NMR (400 MHz): δ 8,44 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, 6'- H_{Ar}); 7,57 (1H, ddd, $J = 7,7; 7,3; 1,1$ Hz, 4- H_{indol}); 7,40-7,35 (4H, m, 5,7- H_{indol} , 4',5'- H_{Ar}); 7,31 (ddd, $J = 7,7; 7,3; 1,1$ Hz, 6- H_{indol}); 6,76-6,71 (2H, m, 2- H_{indol} , 3'- H_{Ar}); 4,95 (1H, br.s, H-N); 4,55 (2H, s, CH_2); 2,58 (3H, s, Me) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz): δ 168,6; 149,2; 136,2; 134,1 (+); 132,8 (+); 128,9; 125,7 (+); 123,8 (+); 123 (+); 118,9 (+); 118,7 (+), 117,7; 117,2 (+), 116,4; 111,5 (+), 96,2; 39,3 (+); 23,9 (-) ppm.

***N*-(1-Acethyl-1*H*-indol-3-ylmethyl)-*N*-(2-cyanophenyl)acetamide (9)**

A mixture of the amine **7** (0,50 g, 2,02 mmol), acetic anhydride (10,80 g, 98 mmol), and Et_3N (0,44 g, 4,30 mmol) was heated to 100 °C for 3 hours. Then, the reaction mixture was allowed to room temperature and treated with 50 mL of aqueous NaOH and extracted with ethyl acetate (3 x 30 mL). The organic layer was dried over Na_2SO_4 and later dried in vacuum. Silica gel preparative chromatography (petroleum ether / ethyl acetate, 2:1) of the crude product afforded diacetamide **9** (0,53 g, 80%) as a white and stable solid. R_t 0,50 (petroleum ether/ethyl acetate, 1:1). Mp. 124-125 °C. Anal. Calcd for $C_{20}H_{17}N_3O_2$: C, 72,49; H, 5,17; N, 12,68. M = 331,13. Found: C, 72,23; H, 5,33; N, 12,35. GC-MS: $R_t = 28,52$ min; m/z (%): 331 (M^+ , 12), 289 (7), 246 (7), 172 (9), 130 (100), 118 (10), 102 (7), 77 (7). IR (KBr): 2229 $\nu_{(CN)}$, 1704 $\nu_{(NC=O)}$, 1654 $\nu_{(NC=O)}$, 1658 $\nu_{(N-H)}$, 1454 $\nu_{(C-C)}$, 1348 $\nu_{(C-N)}$ cm^{-1} . ^{13}C NMR (100 MHz): δ 169,4, 168,5, 144,7, 135,6, 134,4 (+), 133,9, 130,3 (+), 129,3, 128,8 (+), 125,4 (+), 123,7 (+), 118,9 (+), 117,3; 116,5 (+), 115,8; 113,1; 42,8 (-), 23,9 (+), 22,4 (+) ppm.

RESULTS AND DISCUSSION

Aldimines are valuable starting materials, not only for different N-containing heterocycles but also to diverse secondary heteroaromatic amines,⁷ which represent good candidates for bio-screening with diverse types of activities.^{8,9} Thus, the *N*-aryl-imine **6**, the main starting material in this research, was prepared from commercially available 3-indolaldehyde (**4**) and 2-cyanoaniline (**5**), according to published methods.^{10,11} This aldimine was obtained in 95 % as a white and stable solid. Since the reduction of aldimines with an excess of NaBH₄ in methanol is still the reaction of choice to produce the secondary amines in reasonably good yield, we employed this method in our work. Thus, *N*-(2-cyanophenyl)-*N*-(3-indolylmethyl)amine (**7**) was prepared as a white solid in 70 % yields after purification through recrystallization (figure 2). This amine has interesting structural elements to use in the synthesis of different indolic heterocycles. So, we studied its acetylation reaction with acetic anhydride. First, to a stirred solution of amine **7** in toluene as solvent and in the presence of Et₃N, excessive acetic anhydride is added and refluxed for appropriate time to allow the *N*-(2-cyanophenyl)-*N*-(3-indolylmethyl)acetamide (**8**) synthesis in acceptable yields (45-50 %). Then, acetylation reaction between the amine and excess acetic anhydride in the presence of Et₃N at 100 °C without organic solvent (toluene) was performed. After usual workup, diacetylated indole **9** was obtained in good yields (80-85 %). So, a simple change in the reaction conditions could afford different acetamides based on the 3-indolyl methanamine motif (figure 2). This developed selective process represents a good protocol to the synthetic organic chemistry, especially within those processes requiring a particular position protection.

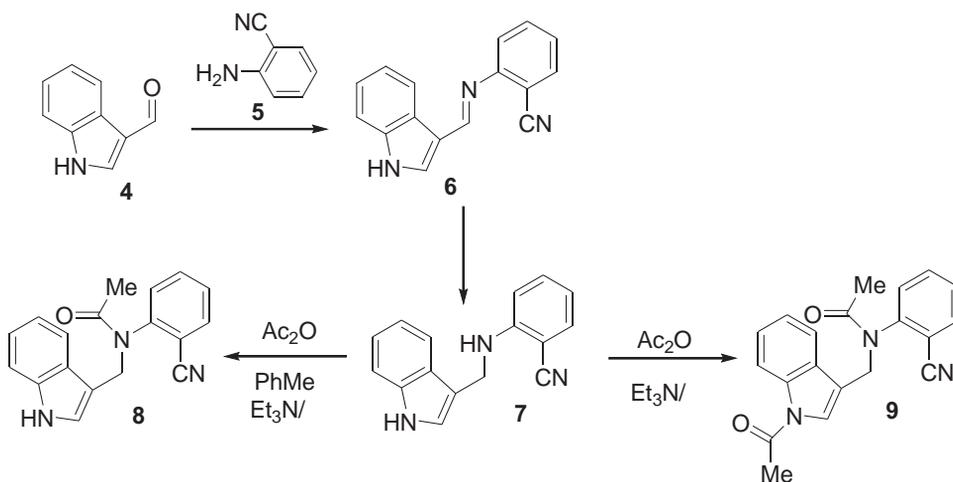


Figure 2. Preparation of *N*-aryl-*N*-(3-indolmethyl)acetamides

The structures of the C-3 substituted indoles **7-9** were confirmed on the basis of analytical and spectral data and were supported by inverse-detected 2D NMR experiments. The compound **7** ir spectrum characteristic absorption bands were observed at 3402 and 3352 cm^{-1} , assignable to tension vibrations $\text{CH}_2\text{-N-H}$ and $\text{N-H}_{\text{indol}}$, respectively. Its ^1H NMR spectrum displays a duplet at 4,56 ppm ($J = 4,9$ Hz) ppm corresponding to two protons coupling with the neighbor N-H proton (br. s, 4,84 ppm), which suggest the presence of the methylenic unit linked to the N-H function. The peaks at 7,17-7,3 (H-7); 7,36-7,40; 7,40-736 (H-5, H-2, H-6), and 7,63 (H-4) ppm showed the presence of aromatic protons of the indole moiety. The ^{13}C NMR spectra, also shows all expected characteristic peaks at 39,4 (CH_2), 117 (CN), and 95,6-150,2 (aromatic carbons).

The compound **8** gave a molecular ion peak M^+ , at m/z 289, suggesting the molecular formula $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$, and indicating the acetyl group coupling with **7**. The acetamide **8** displayed characteristic infrared absorption bands with a single amine absorption band at 3342 cm^{-1} and with a carbonyl sign at 1701 cm^{-1} suggesting the acetylation reaction involvement of the $\text{CH}_2\text{-N}$; this is the band appearing at high wave number of the corresponding $\text{N-H}_{\text{indol}}$ vibration tension in the IR spectrum. Its ^1H NMR spectra analysis showed a singlet at 2,58 ppm corresponding to three protons which belong to the acetyl group and another singlet at 4,55 ppm due to the presence of the methylenic 3- $\text{CH}_2\text{-N}$ indolic protons. This signal's multiplicity is explained by assuming the proton N-H next to it, substituted now for the acetyl group, which leaves no possibility to H,H coupling, while it does happen with the amine **7**. The ^{13}C NMR spectrum of **8** displayed characteristic carbonyl signal at 168 ppm, this is strong evidence to an acetyl group bonded to the molecule; in addition to a signal at 39,3 and 23,9 ppm, showing the presence of CH_2 and CH_3 in the molecule. Introduction of an acetyl group into the molecule affects the H-6' chemical shift from the aromatic moiety, this is 116 ppm to the compound **7** an 123 ppm to the acetamide **8**. The signal at 39,3 ppm for $\text{CH}_2\text{-N}$ has been distinguished on the basis of the DEPT-135 experiment. On the basis of these spectral studies, compound **8** was characterized as the *N*-(2-cyanophenyl)-*N*-(1*H*-indol-3-ylmethyl)acetamide.

The new compound **9** gave a molecular ion peak at m/z 331, corresponding to the molecular formula $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ as indicated by its EI-MS. The loss of 43 units (one acetyl group) generates the same mass spectrum as the acetamide **8**. The IR spectrum shows bands at 1704 and 1654 cm^{-1} , assignable to two carbonyl groups. The N-H absorption bands were not observed in the region of 3300-3400 cm^{-1} . The ^1H NMR spectrum showed, as expected, two singlets at 22,4 and 23,9 ppm, which integrated three protons each. To the methylenic protons case, they appeared to be diastereotopic resonating at the high field frequencies 4,75 and 5,46 ppm with a coupling constant $J = 15$ Hz, usual constant value to a germinal coupling. Of course, the aromatic protons were also assigned. The ^{13}C NMR spectrum showed all expected characteristic peaks at 169,4 (ArN-CO-), 168,5 ($\text{Ar}_{\text{indol}}\text{N-CO-}$) ppm, in addition to a signal at 117,3 ppm showing the presence of CN in the molecule. Besides, methyl carbons at 23,9 ($\text{Ar}_{\text{indol}}\text{NCO-CH}_3$) and 22,4 (ArNCO-CH_3) ppm and the methylene carbon at 42,8 ppm were also displayed in the ^{13}C NMR.

CONCLUSIONS

N-aryl-*N*-(3-indolmethyl)acetamides incorporating the indolic core, structural analogues of some natural alkaloids. The acylation method is worth as a regioselective process because the conditions variations lead to the mono- or di-acetamide. The compounds characterization through different techniques gives evidence enough and strong support with regard to the success of the proposed scheme.

AGKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out thanks to the financial support of the Colombian Institute for Science and Research (COLCIENCIAS-CENVAM, contract 432-2004), which we gratefully thank.

REFERENCES

1. Sundberg R.J. **The Chemistry of Indoles**; Academic Press: San Diego, 1996.
2. a) Wynne J.H, Stalick W.M. *J. Org. Chem.* 67, 5850, (2002); b) Molina. P, Alcantara. J, Lopez-Leonardo. C. *Tetrahedron* 1996; 52: 5833.
3. **Phytochemical Dictionary. A Handbook of Bioactive Compounds from Plants**, Ed. Harborne J.B., Baxter H. Taylor & Francis: London-Washington DC, 1993; p. 164.
4. a) Snyder H.R, Smith C.W, Sterwart. J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1944; 66: 200; b) Brehm W.J, Lindwall H.G. *J. Org. Chem.* 1950; 15: 685; c) Dai H.-G, Li J.-T, Li T.-S. *Synth. Commun.* 2006; 36: 1829.
5. a) Ke B, Qin Y, He Q, Huang Z, Wang F. *Tetrahedron Lett.* 2005; 46: 1751; b) Zhao J.-L, Liu L, Zhang H.-B, Wu Y.-C, Wang D, Chen Y.-J *Synlett.* 2006; 96; c) Jiang B, Huang Z.-G, *Synthesis* 2005; 2198; d) Shirakawa S, Kobayashi S. *Org. Lett.* 2006; 8: 4939.
6. a) Kouznetsov V.V, Vargas Méndez L. Y, Tibaduiz B, Ochoa C, Montero Pereira D, Nogal Ruiz J.J, Portillo C.F, Gómez A.B, Bahsas A, Amaro-Luis *J. Archiv der Pharmazie* 2004; 337: 127; b) Kouznetsov V, Rodríguez W, Stashenko E, Ochoa C, Vega C, Rolón M, Montero Pereira D, Escario J. A, Gómez Barrio A. *J. Heterocycl. Chem.* 2004; 41: 995; c) Vargas M.L.Y, Castelli M.V, Kouznetsov V.V, Urbina G.J.M, López S.N, Sortino M, Enriz R.D, Ribas J.C, Zacchino S.A. *Bioorg. Med. Chem.* 2003; 11: 1531.
7. Hutchins R.O, Hutchins M.K. **Comprehensive Organic Synthesis**, Pergamon Press: Oxford, 1991. p. 25-78.
8. Kleemann A, Engel J. **Pharmaceutical Substances**, Thieme: New York, 1999.
9. Evers A, Hessler G, Matter H, Klabunde T. *J. Med. Chem.* 2005; 48: 5448.
10. Billman J.H, Diesing A.C. *J. Org. Chem.* 1957; 22: 1068.
11. Layer R.W. *Chem. Rev.* 1963; 63: 489.

CONSTRUCCIÓN, IMPLEMENTACIÓN Y EVALUACIÓN DE SECUENCIAS DE ENSEÑANZA EN LOS TEMAS: GASES Y DISOLUCIONES

^a Domínguez-Castiñeiras, José M.

^b Falicoff, Claudia B.; ^b Ortolani, Adriana E.; ^b Húmpola, Pablo D.;

^b Odetti, Héctor S.

RESUMEN

En este estudio se presentan los resultados de la implementación y evaluación de las secuencias de enseñanza desarrolladas en el curso ingreso de la Universidad Nacional del Litoral (UNL), en los temas Gases y Disoluciones.

Para la construcción de las mismas se tuvieron en cuenta las investigaciones más recientes en relación al aprendizaje de los temas antes mencionados. Se propusieron actividades que tuvieran en cuenta las jerarquías de contenidos, partiendo de conceptos generales que el alumno ya conoce hasta llegar a los específicos.

La secuencia de enseñanza de Gases que se plantea consta de dos grandes ítems: características del estado gaseoso y mezcla de gases. La de Disoluciones que se propone consta de cuatro apartados: mezclas, disoluciones, procesos de disolución y concentración. En cada uno de ellos se desarrollaron actividades de iniciación, desarrollo y aplicación.

La evaluación se realizó a través de una metodología cuali y cuantitativa y los resultados obtenidos, a través de la frecuencia de cada una de las relaciones fundamentales, como así también la disminución de las relaciones alejadas de la ciencia escolar, nos permiten expresar y concluir que la metodología empleada mejora sustantivamente el aprendizaje de nuestros alumnos ingresantes a la UNL.

Palabras clave: Disoluciones, gases, secuencias de enseñanza, evaluación.

ABSTRACT

The present study reports the results of the implementation and the evaluation of the teaching sequences developed during the entrance course to Universidad Nacional del Litoral (UNL), on the topics Gases and Dissolutions.

For the construction of these sequences, the latest research into the learning of the above mentioned topics was taken into account. Tasks designed according to content hierarchy, beginning with the general concepts that the student already knows and then moving towards the specific ones, were proposed.

^a Dpto. de Didáctica das Cs. Experimentais. Facultad de Cs. da Educación. USC. Santiago de Compostela. España.

^b Dpto. de Química. Cátedra de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas. UNL. Ciudad Universitaria Paraje El Pozo. CC 242. (3000) Santa Fe, Argentina, hodetti@fbcb.unl.edu.ar

The suggested teaching sequence on Gases consists of two major items: characteristics of the gaseous state and gas mixture. The one proposed for Dissolutions comprises four sections: mixtures, dissolutions, dissolution processes and concentration. As regards their implementation, initiation, development and application tasks were carried out.

Evaluation was made by means of a quali-quantitative methodology and the results obtained, both through the frequency of each one of the main relationships and the reduction in the number of non-academic relationships, allow us to state and conclude that the methodology used in this study significantly improves the learning of our students entering UNL.

Key words: Dissolutions, gases, teaching sequences, evaluation.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo, forma parte de una investigación más amplia en la que se estudia qué incidencia tienen determinadas propuestas de enseñanza en el aprendizaje de los alumnos y, si las mismas son eficaces para generar y activar nuevas relaciones fundamentales desde el punto de vista científico.

La problemática de la articulación ocupa un lugar central en la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe – Argentina). Entre sus principales políticas académicas, se han definido desde el año 1992 diferentes estrategias para mejorar el acceso a los estudios superiores, las cuales tienen un nuevo empuje a partir del año 2000, cuando en el marco del Plan de Desarrollo Institucional se define una agenda de trabajo conjunto con las escuelas secundarias. La misma incluye el análisis de las propuestas curriculares de cada nivel, la definición de áreas prioritarias en materia de articulación, la producción de materiales para la enseñanza y la formación docente continua. El principio que las guía es uno de los ejes rectores de dicho Plan de Desarrollo Institucional: “la formación de ciudadanos libres y aptos para integrarse a una sociedad democrática, con el más alto nivel de calidad, y en toda la diversidad de saberes científicos, técnicos, humanísticos y culturales.”

El desarrollo de las mencionadas acciones adquiere su sentido y significatividad en tanto se enmarcan en un proyecto político en el cual la educación y la ciencia se conciben como pilares centrales en la construcción de una sociedad más justa para todos. A tales efectos se trata de consolidar el trabajo cogestionado de la UNL y el Ministerio de Educación de la provincia y de promover la concreción de espacios de interacción con profesores de los Institutos de Formación Docente (IFD) y de las escuelas de educación media. La implementación de la Ley de Educación Nacional, en la cual se extiende la obligatoriedad de la enseñanza hasta el último año de la escuela secundaria, configura un nuevo escenario que requerirá, aún más, del desarrollo de estas acciones.

En este sentido, las estrategias de articulación procuran contribuir a dar respuesta a la problemática de la desigualdad en el acceso a la educación superior. Los alumnos egresados de las escuelas secundarias presentan diversas dificultades. Las nuevas actitudes y reflexiones que deben gestarse en torno a la construcción de los conocimientos suelen presentarse como obstáculos difíciles de atravesar para los ingresantes. Se puede señalar que las principales dificultades son aquellas atinentes a la gestión autónoma de los propios aprendizajes, a la reflexión acerca de los requerimientos que la vida universitaria demanda, diferentes a los del nivel anterior, y a la falta de concientización en la definición de sus proyectos de vida.

La construcción del “ser universitario” demanda habilidades, competencias y actitudes necesarias para insertarse en un nuevo ámbito de estudio. Las mismas, si bien fueron trabajadas durante los niveles anteriores, deben profundizarse en la instancia del ingreso y lograr su pleno desarrollo a medida que se avance en las carreras universitarias.

Esta profundización por parte de los alumnos suele estar ausente en el momento del acceso a los estudios superiores y está vinculada fuertemente con los siguientes aspectos, entre otros: dificultad lecto-comprensiva, ausencia de vocabulario determinado, tendencia a responder desde el sentido común y no desde la terminología específica, escasa lectura previa a la asistencia a clases, técnicas de aprendizaje basada en la memorización y resolución mecanicista, extremo nerviosismo para afrontar exámenes orales, escasa dedicación de tiempo diario al estudio, desarraigo, dificultad para expresar sus dudas en clases, gran dispersión, poca participación en las clases y falta de información respecto a la carrera elegida. Como contrapartida los ingresantes presentan una serie de fortalezas: muestran buena disposición para trabajar en grupo, presentan actitudes de generosidad, manifiestan interés y compromiso y responden con una actitud responsable ante la proximidad de los exámenes.

En este contexto se desarrolla el Curso de Articulación Disciplinar de Química, obligatorio para todos los aspirantes a carreras que contemplen contenidos de química en sus currículas. Dicho curso consiste en clases presenciales donde se aclaran y retoman contenidos que figuran en el currículo oficial de la escuela secundaria como: conceptos básicos, sistemas materiales, átomos y elementos, formulación y nomenclatura, sustancias y reacciones químicas, a partir de un material de estudio producido por docentes del área y se realizan ejercitaciones.

En trabajos anteriores¹⁻⁴, se han detectado dificultades en la comprensión del modelo corpuscular y cinético molecular de los gases, en particular, de la mezcla de gases. Si bien los alumnos reconocen las características del estado gaseoso, presentan problemas en la interpretación de los fenómenos a nivel microscópico, tal como fuera descrito por otros autores⁵⁻⁸. En particular en este tema tienden a interpretar la mezcla de gases como una reacción entre ellos.

Asimismo, al analizar los inconvenientes que aparecen a la hora de resolver problemas de disoluciones, debemos tener en cuenta, en primer lugar, las dificultades conceptuales. Uno de los errores que aparecen frecuentemente en la resolución de problemas de disoluciones, es la utilización incorrecta del concepto de concentración⁹. Existen abundantes concepciones alternativas en lo que respecta a conceptos como mezcla y disolución¹⁰⁻¹¹.

En el tema Disoluciones, podemos observar dificultades para interpretar la continuidad y discontinuidad de la materia. Los alumnos necesitan comprender previamente los fenómenos que tienen lugar en una disolución y los conceptos relacionados con ellos (soluto, solvente, y concentración). Por ello, algunos autores¹² proponen que se utilicen estrategias de enseñanza en la que se describa la disolución por medio de diagrama de partículas.

Es en este contexto del ingreso a la Universidad, en donde adquiere importancia la recuperación de contenidos anteriores, así como las experiencias cotidianas del alumnado relacionadas con los gases y las disoluciones. Respecto de las orientaciones metodológicas, se ha de tener en cuenta la progresiva maduración psicológica de los alumnos, lo que implica el

tratamiento inicial de conceptos más concretos, para luego abordar los más abstractos. En este sentido, se sugiere proponer actividades que tengan en cuenta las jerarquías de contenidos, partiendo de conceptos generales que el alumno ya conoce hasta llegar a los más específicos. Por ejemplo: partir de las propiedades macroscópicas de materiales o sustancias conocidas, buscar la explicación de los fenómenos en el ordenamiento interno de las partículas¹³.

Desde la mirada constructivista se comparten los supuestos que los estudiantes desarrollan modelos mentales internos para resolver problemas, que éstos prosperan gracias a la experiencia personal y que se usan para resolver situaciones similares que se encuentran en la vida cotidiana. Estas hipótesis se han tomado como punto de partida en la búsqueda de nuevos modelos para valorar las habilidades en términos de la capacidad para resolver problemas; incluyendo los procesos cognitivos que subyacen a la solución de los mismos, el cambio dinámico en las estrategias de los estudiantes y la estructura o representación del conocimiento y de las habilidades.

En la línea de considerar el aprendizaje de las ciencias como construcción de conocimientos y no como simple adquisición de los elaborados previamente, se han diseñado secuencias de enseñanza para el Curso de Articulación Disciplinar de Química en los temas Gases y Disoluciones. Dichas secuencias se han estructurado de manera de facilitar en los alumnos la construcción de los conceptos a partir de referencias cotidianas con la intención de que sean capaces de integrar los contenidos conceptuales y procedimentales y así interpretar o resolver las situaciones que se plantean en el aula. Las secuencias se desarrollan en tres fases: Iniciación, Desarrollo y Aplicación¹⁴.

A partir de los esquemas referenciales de la ciencia escolar se han extraído las relaciones o esquemas de pensamiento que deberían ser activados por los alumnos durante la aplicación de las secuencias. Para ello nos han sido útiles las aportaciones de la Teoría del Esquema¹⁵, desarrollada en el marco de la Ciencia Cognitiva. Esta teoría nos ha permitido caracterizar la forma de pensar, a partir de sus argumentos.

Desde esta perspectiva, los esquemas de pensamiento¹⁶ son representaciones del conocimiento conceptual que los estudiantes adquieren y construyen con el aprendizaje y que pueden activar para utilizar o procesar una determinada información.

Una vez identificadas las relaciones puestas de manifiesto por los estudiantes, es posible analizarlas, discutir las, compararlas y ordenarlas según su potencialidad explicativa, interpretativa o predictiva y su proximidad al referencial deseable desde la ciencia escolar¹⁷.

La intención, en esta comunicación, es hacer explícitas las relaciones fundamentales del referencial puestas de manifiesto por los estudiantes y estimar si persisten, luego de implementar la secuencia, aquellas alejadas de la ciencia escolar que aparecían inicialmente. De esta manera podremos valorar la calidad de las secuencias propuestas, en una población de alumnos que inician sus carreras en la universidad y compararlas con los de una población similar que desarrolló los temas, gases y disoluciones, de manera diferente.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestra

Las secuencias de enseñanza para los temas Gases y Disoluciones se desarrollaron durante el mes de febrero de 2008 en el Curso de Articulación Disciplinar de Química con alumnos que aspiraban a ingresar a las Carreras de grado de Bioquímica o Licenciatura en Biotecnología.

Para la aplicación de las mismas, se contó con la colaboración de una profesora del Departamento de Química, de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. UNL. Se trabajó con dos grupos de alumnos, uno control, donde se impartió la instrucción en la forma tradicional, y otro experimental, donde se implementaron las secuencias. Los grupos estaban constituidos por estudiantes de 17 y 18 años de ambos sexos, 47, en el grupo control y 49, en el experimental.

Secuencias de enseñanza

Construcción, diseño o elaboración

Se ha tenido en cuenta para la elaboración de las secuencias los contenidos previstos en el currículo oficial de la escuela media y los conceptos mínimos que deben manejar los aspirantes a la universidad. (Figura 1 y Figura 2).

Para la secuencia de Gases se han considerado dos grandes ítems: *Características del estado de agregación gaseoso y Mezcla de gases*.

Para la de Disoluciones se han tomado cuatro grandes apartados: *Mezclas, Disoluciones, Procesos de Disolución y Concentración*.

En todos los casos las secuencias prevén las siguientes secciones - *Iniciación, Desarrollo y Aplicación* - en las que se agrupan las distintas actividades.

La secuencia de Gases consta de siete actividades y la de Disoluciones, de dieciocho. Se ha seguido el modelo de Domínguez et al¹⁸. En ellas se parte de una realidad observable y se propone al alumnado que haga la interpretación correspondiente, utilizando los niveles macroscópico, microscópico y simbólico.

Posteriormente han de aplicar el conocimiento aprendido a otras situaciones en otros contextos. Las actividades se planificaron de forma que el alumnado pudiera hacer explícitas sus ideas de manera que fuesen conscientes de ellas y de las de sus compañeros. También se les dio la oportunidad de expresar y argumentar sus conclusiones.

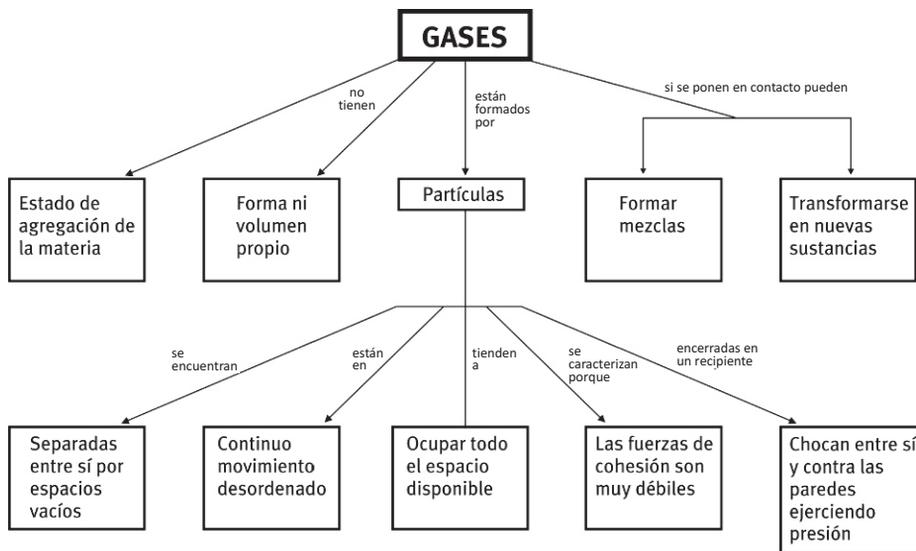


Figura 1. Referencial de la ciencia escolar para Gases.

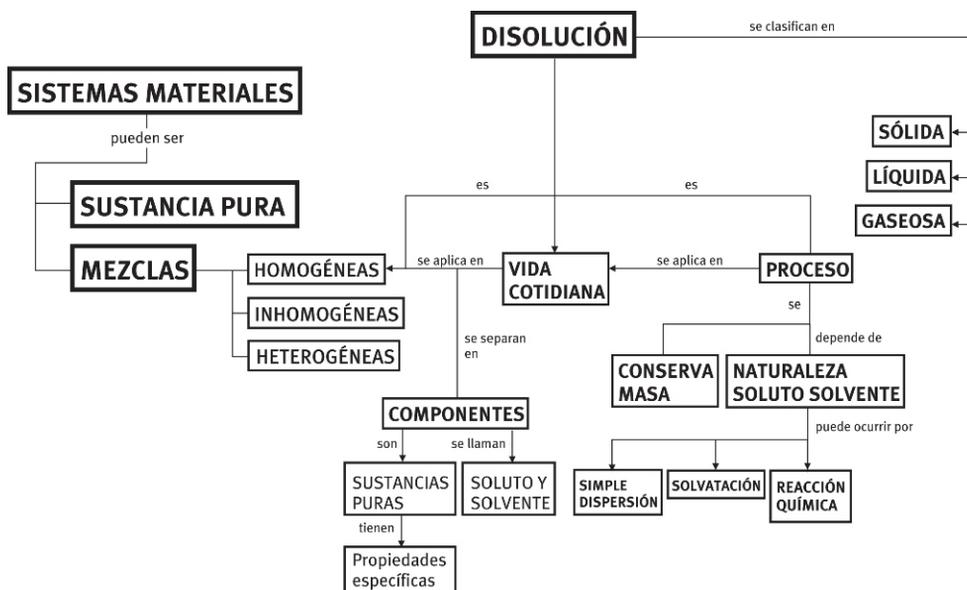


Figura 2. Referencial de la ciencia escolar para Disoluciones

Implementación

El Curso de Articulación Disciplinar, Área Química, establecido por la UNL, en el cual realizamos nuestro estudio, se desarrolló durante diez días de dos horas de clase cada uno durante el mes de febrero de 2008.

Las prácticas de enseñanza consisten en una clase por día, de dos horas, de asistencia obligatoria, donde fundamentalmente se resuelven ejercitaciones. Como puede observarse, el tiempo de interacción docente – alumno es acotado.

En ambos grupos de trabajo antes de comenzar cada tema se retomaron los contenidos del libro Química para el ingreso¹⁹ y el significado de los tres modelos de representación: macroscópico, microscópico y simbólico. También se realizó una evaluación diagnóstica. En el grupo Control se trabajaron los temas bajo los lineamientos generales del curso y en el grupo Experimental se desarrollaron las secuencias de enseñanza.

Para el tema Gases se dispuso de una clase y en ella se realizó el diagnóstico y se expuso el modelo de partículas, la teoría cinético molecular y la diferencia entre mezcla y reacción química de los gases.

El tema Disoluciones se desdobló en dos clases. La primera abarcó el diagnóstico y el desarrollo de los contenidos de disolución como mezcla homogénea y como proceso. Su objetivo fue explicar conceptos de disolución, solvente y soluto. La segunda clase se basó en formas de expresar concentración; se definió y analizó el significado de las proporciones, utilizando los tres niveles de representación, y se realizaron cálculos en distintas unidades.

La valoración final para ambos temas y grupos fue realizada el penúltimo día del Curso de articulación, previendo posibles ausencias el último día; asimismo no se contó con la totalidad de los asistentes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Siguiendo la estrategia de investigación descrita, exponemos a continuación los resultados obtenidos.

La información recogida es muy rica y compleja, razón por la cual para su análisis hemos fragmentado el discurso de los estudiantes a partir de las producciones escritas en los cuestionarios empleados para el diagnóstico y la valoración.

Como se ha indicado, se identificaron las relaciones presentes en las producciones de los alumnos, agrupándolas en aquellas coincidentes con el referencial y las alejadas del mismo, consignándose las frecuencias (**f**) correspondientes.

En las siguientes tablas 1,2,3 y 4, se resumen las relaciones puestas de manifiesto antes y después de implementar la secuencia.

Tabla 1. Relaciones puestas de manifiesto por los estudiantes del Grupo Control para el tema Gases

Relaciones	Frecuencias (<i>f</i>)	
	Antes	Después
<i>Fundamentales</i>		
En los gases el movimiento es de traslación rectilíneo	13/40	-
El gas ejerce presión sobre las paredes del recipiente	23/40	44/45
Los gases tienen volumen y forma variables	18/40	44/45
Los gases, cuando no están encerrados en un recipiente, son expansibles	37/40	44/45
Los gases se pueden mezclar sin reaccionar	20/40	39/45
<i>Alejadas de la ciencia escolar</i>		
Asigna al estado gaseoso características de otro estado de agregación: Líquido	9/40	-
Asigna al estado gaseoso características de otro estado de agregación: Sólido	21/40	1/45
Siempre que los gases se mezclan se produce una reacción química	11/40	14/45

(-) No puede medirse

Tabla 2. Relaciones puestas de manifiesto por los estudiantes del Grupo Experimental para el tema Gases

Relaciones	Frecuencias (<i>f</i>)	
	Antes	Después
<i>Fundamentales</i>		
En los gases el movimiento es de traslación rectilíneo	6/47	-
El gas ejerce presión sobre las paredes del recipiente	21/47	43/44
Los gases tienen volumen y forma variables	25/47	43/44
Los gases, cuando no están encerrados en un recipiente, son expansibles	38/47	43/44
Los gases se pueden mezclar sin reaccionar	27/47	30/44
<i>Alejadas de la ciencia escolar</i>		
Asigna al estado gaseoso características de otro estado de agregación: Líquido.	9/47	-
Asigna al estado gaseoso características de otro estado de agregación: Sólido.	16/47	1/44
Siempre que los gases se mezclan se produce una reacción química	10/47	6/44

(-) No puede medirse

Tabla 3. Relaciones puestas de manifiesto por los estudiantes del Grupo Control para el tema Disoluciones

Relaciones	Frecuencias (f)	
	Antes	Después
<i>Fundamentales</i>		
Las disoluciones son mezclas homogéneas	20/47	-
Las disoluciones están compuestas por dos o más componentes	14/47	21/45
Reconoce soluto y solvente	13/47	21/45
Las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas gaseosas	26/47	-
Realiza la representación microscópica del estado sólido, líquido y gaseoso	17/47	-
Realiza la representación microscópica sólo de disoluciones gaseosas	4/47	13/45
Diferencia disoluciones diluidas de concentradas	28/47	26/45
Relaciona la masa de soluto y el volumen de la disolución	28/47	25/45
Describe las características macroscópicas de disoluciones diluidas y concentradas	-	7/45
Reconoce y relaciona diferentes unidades de concentración	-	16/45
<i>Alejadas de la ciencia escolar</i>		
Todas las mezclas son disoluciones	27/47	-
Todas las disoluciones son líquidas	3/47	-
No realiza la representación microscópica de la disolución	30/47	31/45
No identifica soluto y solvente	31/47	25/45
No diferencia disoluciones diluidas de concentradas	19/47	19/45
No relaciona la masa de soluto y el volumen de la disolución	19/47	19/45
No describe las características macroscópicas de disoluciones diluidas y concentradas	-	38/45
No relaciona diferentes unidades de concentración	-	29/45

(-) No puede medirse

Tabla 4. Relaciones puestas de manifiesto por los estudiantes del Grupo Experimental para el tema Disoluciones

Relaciones	Frecuencias (<i>f</i>)	
	Antes	Después
<i>Fundamentales</i>		
Las disoluciones son mezclas homogéneas	10/49	-
Las disoluciones están compuestas por dos o más componentes	11/49	35/43
Reconoce soluto y solvente	6/49	38/43
Las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas gaseosas	33/49	-
Realiza la representación microscópica del estado sólido, líquido y gaseoso	15/49	-
Realiza la representación microscópica de las disoluciones	1/49	30/43
Diferencia disoluciones diluidas de concentradas	23/49	32/43
Relaciona la masa de soluto y el volumen de la disolución	23/49	24/43
Describe las características macroscópicas de disoluciones diluidas y concentradas	-	33/43
Reconoce y relaciona diferentes unidades de concentración	-	9/43
<i>Alejadas de la ciencia escolar</i>		
Todas las mezclas son disoluciones	36/49	-
Todas las disoluciones son líquidas	9/49	-
No realiza la representación microscópica de la disolución	30/49	10/43
No identifica soluto y solvente	31/49	5/43
No diferencia disoluciones diluidas de concentradas	23/49	10/43
No relaciona la masa de soluto y el volumen de la disolución	27/49	18/43
No describe las características macroscópicas de disoluciones diluidas y concentradas	-	10/43
No relaciona diferentes unidades de concentración	-	13/43

(-) No puede medirse

CONCLUSIONES

Para explicitar las conclusiones se realiza en primera instancia una mirada sobre cada grupo en sí mismo (antes de la intervención didáctica); luego se contrasta qué es lo que sucedió en cada grupo, y posteriormente se establecen las comparaciones entre Control y Experimental, para cada tema. No se expresa en porcentaje porque traería aparejado un error conceptual dado que el N total es diferente antes y después, observándose una disminución del mismo excepto en el grupo Control, para el tema Gases, que aumenta. Esta disminución corresponde a alumnos que, por diversos motivos, desertan de seguir con el curso de ingreso y representan el primer índice de abandono en el sistema universitario argentino.

Como hemos expresado anteriormente nos basamos en la Teoría del Esquema¹⁵ a los efectos de caracterizar la forma de pensar de los estudiantes. Cuando una relación es activada reiteradamente se considera que este conocimiento conceptual ha sido adquirido y/o construido en el proceso de enseñanza- aprendizaje y que puede ser activado en nuevas situaciones. De la misma manera, la disminución de aquellas alejadas de la ciencia escolar puede interpretarse como un hecho favorable en este proceso de construcción del conocimiento.

Para el tema Gases

Antes de la intervención

Podemos observar que los alumnos del grupo Control y Experimental responden en forma similar, excepto en:

Mayor frecuencia en el grupo Control en las fundamentales:

- *En los gases el movimiento es de traslación rectilíneo*

Después de la intervención didáctica

Grupo Control: las relaciones fundamentales que **augmentaron significativamente** su frecuencia son las siguientes:

- *El gas ejerce presión sobre las paredes del recipiente*
- *Los gases tienen volumen y forma variables*
- *Los gases se pueden mezclar sin reaccionar*

Las relaciones alejadas de la ciencia escolar **disminuyeron significativamente** en:

- *Asigna al estado gaseoso características de otro estado de agregación: sólido*

Grupo Experimental: las relaciones fundamentales que **augmentaron significativamente** su frecuencia fueron:

- *El gas ejerce presión sobre las paredes del recipiente*
- *Los gases tienen volumen y forma variables*

y ha aumentado ligeramente:

- *Los gases se pueden mezclar sin reaccionar*

Las relaciones alejadas de la ciencia escolar **disminuyeron significativamente** en:

- *Asigna al estado gaseoso características de otro estado de agregación: sólido*
- *Siempre que los gases se mezclan se produce una reacción química*

Si bien no se puede inferir mejora significativa después de una intervención diferente a la convencional de una sola clase de prueba, el análisis nos permite dar cuenta de una mejor comprensión de las características del estado gaseoso en el grupo Experimental.

Para el tema Disoluciones

Antes de la intervención

En el grupo Control se encuentra mayor frecuencia en las fundamentales en:

- *Las disoluciones son mezclas homogéneas*
- *Reconoce soluto y solvente*

En el grupo Experimental la mayor frecuencia en:

- *Las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas*

Después de la intervención

En el grupo Control las relaciones fundamentales no mejoran su frecuencia en ninguna de las relaciones, excepto en:

- *Realiza la representación microscópica de disoluciones gaseosas*

Las relaciones alejadas de la ciencia escolar no disminuyeron significativamente. Para el grupo Experimental, las relaciones fundamentales que aumentaron significativamente su frecuencia fueron:

- *Las disoluciones están compuestas por dos o más componentes*
- *Reconoce soluto y solvente*
- *Realiza la representación microscópica de las disoluciones*
- *Diferencia disoluciones diluidas de concentradas.*
- *Reconoce y relaciona diferentes unidades de concentración*

y ha aumentado ligeramente en:

- *Relaciona la masa de soluto y el volumen de la disolución*

Las relaciones alejadas de la ciencia escolar disminuyeron significativamente en:

- *No realiza la representación microscópica de la disolución*
- *No identifica soluto y solvente*
- *No diferencia disoluciones diluidas de concentradas*
- *No relaciona la masa de soluto y el volumen de la disolución*
- *No describe las características macroscópicas de disoluciones diluidas y concentradas*
- *No relaciona diferentes unidades de concentración*

Para la secuencia de Disoluciones, teniendo en cuenta que han aumentado las frecuencias en las relaciones fundamentales y que han disminuido las alejadas de la ciencia escolar después de la intervención didáctica, podemos evidenciar un mejor rendimiento del grupo de alumnos, independiente del punto de partida. En definitiva, se demuestra que estos alumnos han comprendido más el concepto de disolución, que son capaces de identificar los componentes de la misma, que interpretan el proceso microscópicamente, aunque perduran dificultades en el tema concentración, fundamentalmente en la conversión de unidades.

Los resultados obtenidos en el año 2008, que han sido satisfactorios para el tema Disoluciones, muestran la necesidad de profundizar estas acciones y de superar algunas prácticas de los docentes, que emergen a partir de esta propuesta. El desafío, entonces, es profundizar esta metodología de enseñanza en el desarrollo del Curso de Articulación Disciplinar de Química con el objetivo de que los alumnos logren las competencias necesarias a la hora de insertarse en el ámbito universitario.

AGRADECIMIENTOS

A la **Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI)**, proyecto A/7510/07, y a la **Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica de la República Argentina**, proyecto PICTO 18-36459, que con su aporte financian las actividades realizadas por los investigadores españoles y argentinos.

REFERENCIAS

1. Odetti, H. et al. Investigación sobre los problemas de comprensión de Química en un proceso de articulación Polimodal-Universidad en carreras de Cs. Biológicas y de la Salud. Anuario Latinoamericano de Educación Química (ALDEQ) X. Año XIX. N°XXI. San Luis. 2006 Sección PIEQ B-2.
2. Odetti, H.; Ortolani, A.; Falicoff, C.; Húmpola, P. Ingreso a la Universidad y el cambio representacional. Póster en XXVI Congreso Argentino de Química. CAQ. Dr. Ángel del Carmen Devia. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Asociación Química Argentina. . 2006.
3. Odetti, H. Química en la articulación de niveles: una mirada desde los procesos de investigación educativa. Presentación oral en V Jornadas Internacionales para la enseñanza Preuniversitaria y Universitaria de la química, Santiago de Chile. 2006.
4. Odetti, H.; Ortolani, A.; Falicoff, C.; Húmpola, P. EL modelo de representación microscópico de gases en alumnos ingresantes a la UNL. Primer Simposio de Educación e Investigación en Química (SEIQ), Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia. 2007.
5. Benaroch Benaroch Alicia. El desarrollo cognoscitivo de los estudiantes en el área de la naturaleza corpuscular de la materia. *Enseñanza de la Ciencias*, 2000. 18 (2), 235-246.
6. Benaroch Benaroch, Alicia. Una interpretación del desarrollo cognoscitivo de los alumnos en el área de la naturaleza corpuscular de la materia. *Enseñanza de la Ciencias*, 2001. 19 (1), 23-34.

7. Furió, Carlos y Furió, Cristina. Dificultades conceptuales y epistemológicas en el aprendizaje de los procesos químicos. *Educación Química*, 2000. 11 (3), 300-308.
8. Gómez Crespo, Miguel Ángel, Pozo, Juan Ignacio, Gutiérrez Julián, María Sagrario. Enseñando a comprender la naturaleza de la materia: el diálogo entre la química y nuestros sentidos. *Educación Química*, 2004. 15 (3) 198-209.
9. Pozo, J. I.; Gómez Crespo, M. A.; Limón, M.; Sanz Serrano, A.. Procesos cognitivos en la comprensión de la ciencia: las ideas de los adolescentes sobre la química. Madrid: Centro de Publicaciones del Ministerio de Educación y Ciencia: C.I.D.E. 1991.
10. Caamaño, A. La enseñanza y el aprendizaje de la Química en: M. P. Jiménez y otros: Enseñar Ciencias, Barcelona. Graó. 2003
11. Prieto, J. L.; Blanco, A.; González, F. La materia y los materiales. Madrid. Síntesis. 2000.
12. Gabel, D. L.; Samuel, K. V. y Hunn, D. Understanding the particulate nature of matter. *Journal of Chemical Education*, 1987. 64 (8), 695-697.
13. García Barros, S.; Martínez Losada, C. & Suárez Debén, M. Explorando las disoluciones: entre la teoría y la práctica. *Alambique*, 2007. 52. 65-72.
14. Ollerenshaw, Ch.; Ritchie, R. Primary Science. Making it work. London: David Fulton Publishers. 1997.
15. Rumelhart, D. E. y Ortony, A.. La representación del conocimiento en la memoria. *Infancia y Aprendizaje*, 1982. 19-20. 115-118.
16. Domínguez Castiñeiras, J. M.; De Pro Bueno, A. y García-Rodeja, E. Esquemas de razonamiento y de acción de estudiantes de ESO en la interpretación de los cambios producidos en un sistema material. *Enseñanza de las ciencias*, 2003. 21 (2). 199-214.
17. Domínguez Castiñeiras, J. M. y De Pro Bueno, A. Estrategia para evaluar la evolución del conocimiento del alumnado: esquemas de pensamiento (razonamiento y acción). *Enseñanza de las ciencias*, número extra, VII congreso, 2005. 1-5.
18. Domínguez Castiñeiras, J. M. (editor); Odetti, H. S.; García Barros, S.; Cajaraville Pegito, J. A.; Falicoff, C. B. y Ortolani, A. E. Actividades para la enseñanza en el aula de ciencias: fundamentos y planificación. Santa Fe: Ediciones UNL. 2007.
19. Odetti, H; Alsina, A, Cagnola, E. Güemes F. Y Nosedá, J. C. Química para el ingreso. Santa Fe: Ediciones UNL. 2007.

INFORMACIONES

Oficializan el Congreso Iberoamericano de Química “75 Aniversario de la Sociedad Química del Perú” y XXIV Congreso Peruano de Química a realizarse en la ciudad del Cusco

RESOLUCION MINISTERIAL N° 0279/RE

Lima, 28 de febrero de 2008

VISTO:

El oficio de fecha 7 de febrero, mediante el cual el Presidente y el Secretario General de la Sociedad Química del Perú, solicitan la oficialización del Congreso Iberoamericano de Química, “75 Aniversario de la Sociedad Química del Perú” y XXIV Congreso Peruano de Química, a realizarse en la ciudad del Cusco, del 13 al 17 de octubre de 2008.

CONSIDERANDO:

Que el objetivo de los mencionados eventos es el promover el conocimiento y desarrollo de la Química en el Perú.

De conformidad con los artículos 1 y 2 del Decreto Supremo N° 001–2001-RE, de fecha 3 de enero del 2001 y el inciso m) del artículo 5 del Decreto Ley N° 26112, Ley Orgánica del Ministerio de Relaciones Exteriores de 29 de diciembre de 1992.

SE RESUELVE:

Artículo Primero.- Oficializar el Congreso Iberoamericano de Química “75 Aniversario de la Sociedad Química del Perú” y XXIV Congreso Peruano de Química a realizarse en la ciudad del Cusco, del 13 al 17 de octubre de 2008.

Artículo Segundo.- La presente Resolución no irrogará gastos al Pliego Presupuestal del Ministerio de Relaciones Exteriores.

Regístrese, comuníquese y publíquese.

JOSÉ ANTONIO GARCÍA BELAUNDE
Ministro de Relaciones Exteriores

Felicitación al grupo editorial de la Revista

El Director de Información y Comunicaciones de CTel DSIC-CONCYTEC, Dr. Jorge del Carpio Salinas, felicita al grupo editorial por la buena calificación obtenida en el Sistema Latindex.

Agradecemos al Dr. Jorge del Carpio Salinas por el seguimiento que hace a la Revista de la Sociedad Química del Perú.

CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA

Conferencias

- **Mario Alva – Perú**
Avances en la síntesis de aciltioureas y aciltiouretanos de potencial aplicación hidrometalúrgica.
- **Valente B. Alvarez - USA**
Propiedades químicas de la leche en relación a los avances en el procesamiento y empaclado.
Chemical properties of milk related to the advances in processing and packaging.
- **Jorge Angulo – Perú**
Avances en la química de coordinación: las supramoléculas.
- **Alicia Viviana Boix - Argentina**
Catalizadores metal-zeolita empleados en la eliminación de NOx. Actividad, estabilidad y caracterización.
Metal-zeolite catalysts for SCR of NOx. Activity, stability and characterization.
- **Luis Castedo - España**
Nuevas herramientas químicas para el estudio de procesos biológicos.
New chemical tools for the study of biological processes.
- **Raymundo Cea Olivares - México**
Patrones de coordinación de aniones 4, 5-BIS (difencilcalcogenofosfinoil) - 1,2,3-triazol con cationes de elementos representativos.
Coordination patterns of 4,5-BIS (diphenylcalchogenophosphinoyl)-1,2,3-triazole with main cations groups.
- **Frederic Chandezon - Francia**
Materiales híbridos a base de nanocristales de semiconductores y de polímeros electroactivos para celdas solares orgánicas.
Hybrid materials based on semiconductor nanocrystals and pi-conjugated polymer for organic photovoltaic applications.

- **Carlos Chifa - Argentina**
Recursos etnobotánicos tinctóreos.
Etnobotanical staining resources.
- **Angela F. Danil de Namor - Inglaterra**
Receptores moleculares basados en calixarenos: reconocimiento iónico y aplicaciones.
Molecular receptors based on calixarenes ionic recognition and applications.
- **Vincenzo de Feo - Italia**
(Tema)
- **Federico García Jiménez - México**
Un modelo de membrana para entender la bioenergética de la fotosíntesis.
A membrane model in order to explain the bionergetics of photosynthesis.
- **Antoni Gil - España**
Gestión de residuos industriales.
Management of industrial wastes.
- **Ángel Gutiérrez Ravelo - España**
Avances en química de productos naturales.
Trends in natural products chemistry
- **Kurt Hostettmann - Suiza**
El potencial de las plantas medicinales de América del Sur y su integración en la medicina del oeste.
The potential of South American medicinal plants and their integration in western medicine.
- **Gabriel A. Infante - Puerto Rico**
Análisis de metales en las aguas y el aire de la región sur de Puerto Rico
- **Walter Leidinger Ayllón - Alemania**
Mercurio - un contaminante global.
Mercury - a global polutant.
- **Aurelio Arbildo López - Perú**
Adquisición de datos y control de procesos basado en PCs en ciencias e ingeniería.
Data acquisition and PC based process control in science and engineering.
- **Andrew Marston - Suiza**
Centrifugal countercurrent chromatography as an efficient tool for the isolation of natural products.
- **Eduardo E. Miró - Argentina**
Catalizadores estructurados para aplicaciones ambientales.
Structured catalysts for environmental applications.

- **Antonio Monge Vega - España**
Nuevos derivados de 1,4-di-N-óxido de quinoxalinas frente a enfermedades olvidadas. Tuberculosis, malaria, chagas y leishmaniasis.
New quinoxaline 1,4-di-N-oxide derivatives against neglected diseases. Tuberculosis, malaria, chagas and leishmaniasis.
- **Manuel Norte - España**
De los productos naturales a la química bioorgánica: el caso ilustrativo de los poliéteres de origen marino.
From natural products to bioorganic chemistry: the marine polyethers an illustrative case.
- **Cosimo Pizza - Italia**
Recientes resultados en la investigación de plantas peruanas.
Recent results in the investigation of peruvian medicinal plants.
- **Tatyana Polenova - USA**
Solid-state NMR studies of vanadium-dependent haloperoxidases and vanadium complexes
- **Bernabe L. Rivas - Chile**
Materiales poliméricos y iones contaminantes.
Materials and contaminating ions.
- **Arturo San Feliciano - España**
Compuestos naturales como fármacos, modelos y materiales de partida.
Natural compounds as drugs, models and starting products.
- **Michel Sauvain - Francia**
Realidades y mitos del uso de la hoja de coca en la sociedad andina y la salud pública.
Myths and realities of the use of the coca leaf in the andean society and public health.
- **Norma Sbarbati - Argentina**
Ciencias Químicas: su vinculación con la magia, el arte y la sociedad.
- **Silvia H.P. Serrano - Brasil**
Bioelectroquímica: Desafíos y perspectivas.
Bioelectrochemistry - Challenges and perspectives.
- **Mario Suwalsky - Chile**
Bicapas lipídicas como modelos estructurales y funcionales de membranas celulares.
Phospholipid bilayers as structural and functional models of cell membranes.
- **Andrew V. Teplyakov - USA**
Química de superficie de nanoestructuras y sustratos desordenados.
Surface chemistry of confined nanostructures and disordered substrates.

- **Alberto Ugaz - USA**

Imprimir tomando en cuenta al medio ambiente - Nuevas tintas acuosas de látex para el mercado de anuncios exteriores en la industria de impresión con chorro de tinta.

Printing with the environment in mind - New water - based latex inks for the outdoor signage and display inkjet printing industry.

Quimitec 2008

La Sociedad Química del Perú y la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco se complacen en invitar a QUIMITEC 2008 el gran punto de especialización que reunirá en octubre próximo, a fabricantes, representantes, distribuidores y usuarios de la tecnología química más avanzada.

QUIMITEC 2008 será fuente de información para toda persona interesada en conocer los nuevos avances tecnológicos y la evolución de los conocimientos científicos que se vienen desarrollando en la industria química y sectores afines. Se llevará a cabo paralelamente al Congreso Iberoamericano de Química: 75 Años de la Sociedad Química del Perú, en la ciudad de Cusco.

Los pagos de inscripción a QUIMITEC pueden realizarse en efectivo en nuestra local, Nicolás de Aránbar 696, Santa Beatriz, mediante cheque y por depósito bancario, Banco Continental MONEDA EXTRANJERA US Cuenta N° 0200222687.

Lo invitamos a QUIMITEC 2008, el escenario propicio para exhibir bienes y servicios, presentar nuevos productos e innovaciones, realizar intercambios comerciales, desarrollar nuevos mercados, fomentar mejores inversiones y adquirir mayores experiencias profesionales.

Baje la solicitud de inscripción a QUIMITEC 2008, en la página web: www.sqperu.com

Para pedir mayor información, envíe un correo electrónico a sqperu@gmail.com

Conferencias realizadas en el auditorio de la SQP

Ing. Quim. Félix Montemayor Negreros

Expositor en la Conferencia

“Métodos potenciométricos, voltamperométricos y de cromatografía iónica en la evaluación de contaminación de aguas por metales pesados”

24 de julio de 2008

Ph. D. William Jo Siu

Expositor en la Conferencia

“Estudiando un post-grado en los EE.UU.: Orientación general y estrategias”

Jueves 21 de agosto del 2008

Biól. Anne Lummerich, Dr. rer. nat. Kai Tiedemann

Expositores en la Conferencia

“Captación de agua de neblina y su uso en una planta de producción de biodiesel de segunda generación”

28 de agosto del 2008

Curso - Taller

“Higiene y Seguridad en el Manejo de sustancias y residuos químicos”

Dictado por: Mg. Jorge Loayza Pérez

Días: Lunes 29 y martes 30 de setiembre del 2008.

Para mayor información envíe un correo a sqperu@gmail.com, o comuníquese al 472-3925.

X Jornadas de Bromatología y Nutrición

Antecedentes: En el año 1941, (14 al 20 de abril) a iniciativa de los doctores Juan de Dios Guevara Romero, Gonzalo Gurmendi y Alejandro Tapia Freses, la Sociedad Química del Perú, resuelve organizar las Primeras Jornadas Peruanas de Bromatología, confiando su organización a una Comisión con la presidencia del Dr. Fortunato Carranza.

A través de los años la Sociedad Química ha seguido promoviendo el conocimiento y el desarrollo de la química en los diferentes campos de la nutrición y de los alimentos; por tal motivo, dentro del marco de las actividades a realizarse por la celebración de sus 75 años de fundación se está organizando la X Jornada de Bromatología y Nutrición: **“Teresa Blanco Blasco de Alvarado-Ortíz”** la misma que se llevará a cabo en la ciudad de Huacho, ya que contará como co-organizador a la Universidad Nacional Faustino Sánchez Carrión.

Este evento se realizará los días 25, 26 y 27 de junio del 2009. El comité Nacional de Organización esta presidido por la Dra. Ana María Muñoz Jáuregui, Vicepresidenta Mg. Carmen Rosa Girón Natividad, Secretaria Emma Guerrero Hurtado, Tesorera Flor de María Sosa Masgo, como directora Científica Dra. Zoila Felipa Honorio Durand, Directora de relaciones públicas y protocolos Lic. Julia Delia Velásquez Gamarra, Directora de publicación y edición Mg. Delia Cajaleón Asencios, Coordinadora general Mg. Soledad Dionisia Llañez Bustamante, Directora de Logística Lic. Brunilda Edith León Manrique.

Los objetivos del evento serán:

1. Difundir conocimientos actuales sobres las diferentes áreas del alimentos y la nutrición
2. Promover la investigación y desarrollo incentivando la unión entre universidad, empresa y estado.
3. Intercambio de experiencias en el conocimiento promoviendo alianzas estratégicas de investigación entre los participantes del evento.
4. Desarrollar temáticas de interés entre los participantes que conlleve a futuros proyectos de inversión e investigación.

Durante las Jornadas se realizarán, Conferencias, Mesas Redondas, Ceremonia de reconocimiento a la Sociedad Química por los 75 años de fundación, Presentación de trabajos de investigación sobre temas actuales relacionados a los campos de la nutrición, alimentos y ciencias afines.

El evento contará con el apoyo del Presidente de la Región Lima Nelson Chui Mejía, y estará dirigido a Nutricionistas, Bromatólogos, Farmacéuticos, Médicos, ingenieros de Industrias Alimentarios, Biólogos, Agrónomos, estudiantes y profesionales de actividades afines.

Edición gráfica:

ESERGRAF

Jr. Huancavelica 293 Of. 412 , Lima
Telfs.: 998-513-545 / 4267147 / 4519968
mig5548@yahoo.com

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

Ing. Quím. Carlos Chirinos Villanueva (Perú)
Dr. Mario J. Molina (México)
Dra. Olga Lock Sing (Perú)
Dr. Antonio Monge Vega (España)
Dr. Lothar Beyer (Alemania)

SOCIOS CORRESPONDIENTES

Dr. Aiache, Jean-Marc (Francia)
Dr. Cea Olivares, Raymundo (México)
Dr. Chifa, Carlos (Argentina)
Dra. Cascales Angosto, María (España)
Dr. Del Castillo García, Benito (España)
Dr. De Simone, Francesco (Italia)
Dr. Eliel, Ernest L. (U.S.A.)
Dr. Garbarino, Juan A. (Chile)
Dr. García-Herbosa, Gabriel (España)
Dr. Infante, Gabriel A. (Puerto Rico)
Dr. Joseph-Nathan, Pedro (México)
Dr. Mors, Walter B. (Brasil)
Dr. San Feliciano, Arturo (España)
Dr. Suwalski, Mario (Chile)
Dr. Vicente Pérez, Santiago (España)



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
Dpto ACADÉMICO DE QUÍMICA



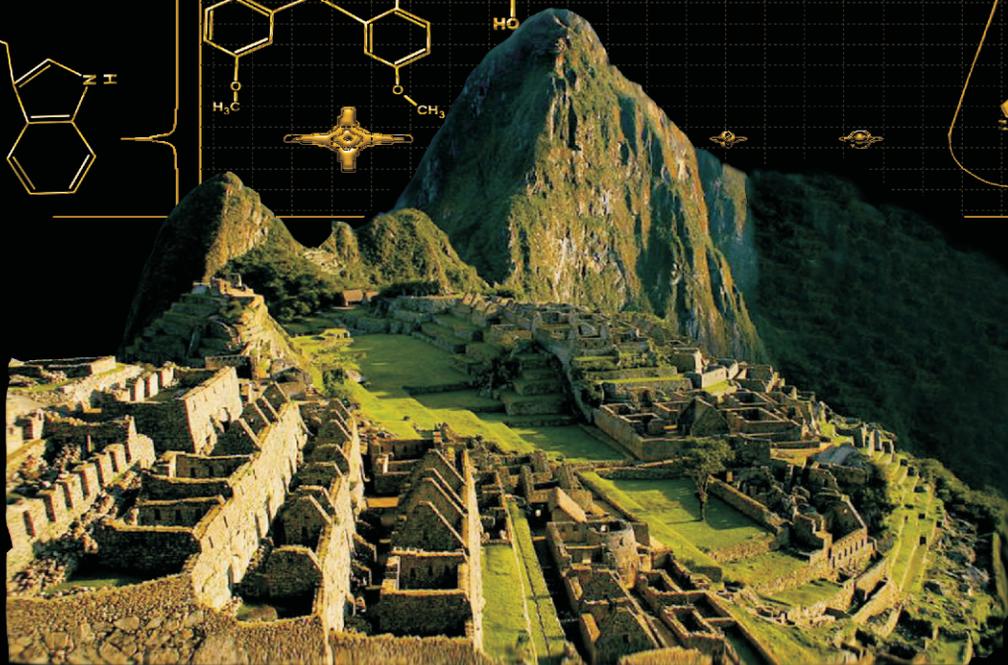
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA

"75 AÑOS DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ"

XXIV CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

DEL 13 AL 17 - OCTUBRE - 2008



INFORMACIONES E INSCRIPCIONES:

Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco Av. De La Cultura 733
Fax: 084-228661
Facultad de Cs. Químicas, Físicas y Matemáticas
Telfs: 084-224831, 232398 – Anexo 1209
emurru21@yahoo.es dawiesse@hotmail.com

Sociedad Química del Perú Secretaría de la Institución.
Av. Nicolás de Araníbar 696, Santa Beatriz Lima 01.
Teléfono: 472-3925 Fax: 265-9049
www.sqperu.com sqperu@gmail.com