ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

80 años

N° 320 (80×4)

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 80 Nº 2
ABRIL - JUNIO 2014

INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2013 - marzo 2015)

Presidente	: Dr. Mario Ceroni Galloso
Past Presidente	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Vice-Presidente	: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui
Secretario General	: Quím Farm. Juan José León Cam
Tesorera	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Secretario del Consejo Directivo	: Mg. Hélmer Helí Lezama Vigo
Directora de Biblioteca	: Quím. Farm. Gabriela Soriano Chávez
Director Administrativo	: Quím. Neptalí Ale Borja
Vocales	: Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre
	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
	: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez
	: Quím. Farm. Nora Herrera Hernández
	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián

Comisión de Economía y Finanzas
Presidente: Dr. Róger Juárez Eyzaguirre

Comisión de Publicaciones
Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Comisión de Actuaciones Científicas
Presidenta: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

LABORATORIO DANIEL ALCIDES CARRIÓN S.A.
UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM
UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

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

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui
Editor en Jefe : Luis Valles Fernández
Miembros : Ana Valderrama Negrón
Julio Santiago Contreras

Comité Consultivo

Beyer, Lothar
Universidad de Leipzig - Alemania
Calvo Buendía, Eduardo
Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú
García Herbosa, Gabriel
Universidad Burgos - España
Gamboa Fuentes, Nadia
Pontificia Universidad Católica del Perú
Guija Poma, Emilio
Universidad Científica del Sur - Perú
Muñoz Jáuregui, Ana
Fac. de Farm. y Bioquímica (UNMSM)
Lock Sing, Olga
Pontificia Universidad Católica del Perú
Santiago Contreras, Julio
Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - Perú
Angulo Cornejo, Jorge
Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú
Korswagen Ederi, Richard
Pontificia Universidad Católica del Perú
Picasso, Gino
Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
Rueda Sánchez, Juan Carlos
Pontificia Universidad Católica del Perú
Rabinovich Jaitin, Daniel
University of N. Carolina, USA
María del Rosario Sun Kou
Dpto. de Ciencias, Sec. Química, PUCP
Gutiérrez Correa, Marcel
Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú
Guzmán Duxtan, Aldo
Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - Perú
Alarcón Cavero, Hugo Arturo
Facultad de Ciencias. UNI - Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex
Licenciada en EBSCO

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: **sqperu@gmail.com**
Portal web: **www.sqperu.org.pe**

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

Vol 80 **ABRIL - JUNIO 2014** **N°2**

En el Perú: N° suelto S/.15 Suscripción anual: S/. 60.00 En el extranjero: Suscripción anual: $50.00

CONTENIDO
(Vol 80 N° 2 - 2014)

- *Editorial* 83

Trabajos originales

- Síntesis, caracterización y aplicación de armazones metal-orgánicos en la adsorción de dimetilamina,por María del Rosario Sun-Kou,Fabiola Bravo Hualpa,Rodrigo Beltrán Suito, Gino Picasso Escobar, Christian Samanamu. 85
- Estudio de la reactividad en moléculas fenólicas mediante la función de Fukui, por Carlos A. Sernaqué, Luis G.Calvo, Rodolfo Pumachagua 97
- Polifenoles,micronutrientes minerales y potencial antioxidante de papas nativas,por Silvia Suárez, Neptalí Ale, Juan Trabucco, Oswaldo Sanabria. 108
- Optimización de la técnica de voltamperometría de adsorción (Adsv) en la determinación de amaranth sobre electrodos serigrafiados de carbono. Efecto de surfactantes en la sensibilidad, por Karen Licet Bolaños, Edgar Nagles,Verónica Arancibia, Manuel Otiniano, Yaritza Leiva, Adrián Mariño, Laura Scarpetta. 115
- Caracterización de una espirolactona sesquiterpénica α-metilénica obtenida de *Ambrosia arborescens* Miller y evaluación de su actividad biológica en *Tripanosoma cruzi*, por Teresa Cano de Terrones. 124
- Utilización de la química computacional: Método semiempírico PM3, para elucidar la estructura del complejo bis (1,5- difenil-1,2, 4-triazol-3-tionato) plomo (II) ($Pb(DTT)_2$). por Jorge R. Angulo-Cornejo, Carlo F. Tovar Taboada. 136

80 Años publicando esta Revista
Santiago Antúnez de Mayolo 144

INFORMACIONES 146

- 31° Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ-2014)
  XXVll Congreso Peruano de Química

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.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las "Instrucciones para los autores", la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

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 entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

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 referidos 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. 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.

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.

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 corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

En caso que el trabajo sea producto de una tesis, el nombre del tesista debe aparecer en primer lugar.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (disco compacto o al correo electrónico sqperu@gmail.com a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas:
Cuando todos los autores son socios: S/. 120,00
Cuando todos los autores no son socios: S/. 200,00
Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 150,00
Si los autores residen en el extranjero US $ 110,00
Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/. 30,00 por cada autor en exceso.
Si el trabajo es enviado del extranjero, será US $ 15,00 más por cada autor en exceso.
Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/. 30,00.

Si alguna parte del trabajo, y a pedido de los autores necesitara ser impreso a color, éstos asumirán el 100% el exceso del costo señalado por la imprenta.

The publication of each work is subject to payment of the following ones:
When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/. 120,00
When all the authors are not partners: S/. 200,00
If among the authors there are partners and non partners: S/. 150,00
If the authors reside abroad US $ 110,00
When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US $ 15,00 for each author in excess.

Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico sqperu@gmail.com

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"). Los decimales deben llevar coma.

2. Los idiomas de publicación son español e inglés.

3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico 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. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.). Tanto el Resumen como el Abstract deben ir en un sólo parrafo.

5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).

6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. 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 que una página A4, tienen numeración arábiga seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.

8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.

9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y **en negrita**. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (http://www.cas.org/sent.html) y List of Journals Indexed in Index Medicus,. (http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

Con este número, 320, cumple 80 años la Revista (antes Boletín) de la Sociedad Química del Perú (80x4). Los dos primeros números salieron en 1934 (julio y diciembre) ¡Ochenta años de una publicación, científica ininterrumpida, y siempre los números separados! .Esta continuidad sólo tiene una explicación: el Dr. Juan de Dios Guevara.

Elegido Secretario General de la SQP en 1940, fue reelegido por los sucesivos Consejos Directivos, y así hasta 1953, año en que la Asamblea General lo nombró Secretario General permanente. Este cargo lo desempeñó hasta su muerte (2000), excepto los tres periodos (6 años) como Presidente.

Fueron 60 años durante los cuales Juan de Dios ayudó para que esta Sociedad marchara sobre rieles. Ni aún durante los siete años como Rector de la Universidad de San Marcos se permitió descuidar sus compromisos con la Sociedad Química. Cada dos años se renueva el Consejo Directivo de la Sociedad; en la primera sesión de estos Consejos se nombra la Comisión de Publicaciones. A ella derivaba Juan de Dios los trabajos que los autores entregaban para su publicación con el objeto de obtener su opinión sobre la calidad científica de los mismos. El resto del trabajo: corrección de estilo, corrección de las pruebas de imprenta, distribución de la Revista, etc…era un trabajo del que se encargaba personalmente.

Tres de cada cuatro Revistas publicadas en estos 80 años, pasaron por sus manos.
Esta Revista está indizada en varios organismos de calificación. Desde el año 2007 se publica también en versión electrónica.

Las primeras décadas del s.XX conocieron grandes descubrimientos sobre la estructura del átomo, gracias a las investigaciones de físicos y químicos. La formulación de las leyes que rigen el comportamiento de la materia tuvieron su desarrollo, principalmente, partir de Lavoisier (1743-1794), fundador de la Química moderna.

Los químicos peruanos no eran ajenos a esta inquietud científica. Empezaron por agruparse y fundaron la Sociedad Química; ¡la unión hace la fuerza! Desde esta Sociedad intensificaron la presión hasta conseguir que el Congreso de la República aprobara la creación de la Facultad de Química en la Universidad de San Marcos(1946).Un año más tarde el Consejo Universitario creó la especialidad de Ingeniería Química. Hasta entonces, sólo existía una sección de Fisicoquímica en la Facultad de Ciencias.

Los fundadores de la Sociedad Química (octubre de 1933) decidieron ya, desde temprano, contar con un órgano de difusión que publicara los trabajos de investigación de sus socios.

Fueron muchos los Químicos y Químico Farmacéuticos que destacaron por su investigación, a juzgar por los trabajos publicados en los primeros números del Boletín, tales como Fortunato Carranza, Miguel Noriega del Águila, Víctor Cárcamo, Abel Castillo, Ángel Maldonado, Emmanuel Pozzi Escot,Santiago Antúnez de Mayolo,etc.

En su Estatuto, art.3 incisos a y b se lee:

La Sociedad tiene por objeto:

a) "Promover el conocimiento y desarrollo de la Química, tanto en sus aspectos básicos como de aplicación, dando preferencia a los de importancia nacional; esta labor se llevará a cabo organizando conferencias, cursos, jornadas y congresos o mediante cualquier otro procedimiento de divulgación y difusión".

b) "Difundir los conocimientos y avances de la Química por medio de un órgano de publicidad que tenga profusa difusión entre sus socios y centros docentes superiores, dependencias del Estado y empresas privadas relacionadas con la materia".

¡Gracias Dr. Juan de Dios Guevara!

Luis Valles F.
editor

Recibido el 25-03-2014
Aprobado el 02-04-2014

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN y APLICACIÓN DE ARMAZONES METAL ORGÁNICOS EN LA ADSORCIÓN DE DIMETILAMINA

María del Rosario Sun-Kou[*], Fabiola Bravo Hualpa[1], Rodrigo Beltrán Suito[1], Gino Picasso Escobar[2], Christian Samanamu[1]

RESUMEN

Se estudió la adsorción de dimetilamina (DMA) sobre armazones metal orgánicos (MOF). Para ello se realizó la preparación de los MOF empleando la técnica de síntesis solvotérmica. La caracterización de los armazones obtenidos se realizó mediante espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (^{1}H-RMN), difracción de rayos X(DRX), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la estructura de los MOF correspondió a la Dashkovita, cuya fórmula molecular es $Mg(HCOO)_2.2H_2O$. El espectro de ATR indicó que el grupo funcional más importante en los MOF es el grupo carbonilo y el análisis morfológico mostró que las partículas cristalinas de los MOF presentaron una forma hexagonal, formadas por filamentos de alrededor de 7,5-8 μm de longitud.

Los ensayos de adsorción mostraron que el MOF presentó una alta capacidad de adsorción de DMA (q_e = 307,96 mg.g^{-1}). Los resultados cinéticos se correlacionaron mejor a los modelos de pseudo segundo orden y de Elovich, mientras que la isoterma de adsorción tuvo un mejor ajuste con los modelos de Temkin y de Dubinin-Radushkevich relacionados a procesos preferentemente del tipo químico sobre una superficie heterogénea.

Palabras clave: Armazones metal orgánicos, MOF, dimetilamina, adsorción

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS IN THE ADSORPTION OF DIMETHYLAMINE

ABSTRACT

This study investigated the removal of dimethylamine (DMA) by an adsorption mechanism using metal-organic frameworks (MOFs). The synthesis of the MOFs was performed by solvothermal methods. The characterization of the MOF obtained was made by attenuated total reflectance spectroscopy (ATR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD diffractograms allowed to identify the structure of MOF as Dashkovaite, which has the molecular formula $Mg(HCOO)_2.2H_2O$; while the ATR

[1] Departamento de Ciencias-Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32.

[2] Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica - Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Avenida Túpac Amaru 210 - Lima 25.

[*] msun@pucp.edu.pe

studies revealed the presence of carbonyl group as most important functional group in the MOF structure. The morphological analysis showed that the MOF crystalline particles had a hexagonal shape, formed from filaments of around 7,5-8 microns in length.
Adsorption experiments showed that the MOF had a high adsorption capacity of DMA (q_e = 307,96 $mg.g^{-1}$). The kinetic data were fitted to the pseudo second order equation and the Elovich equation, while the adsorption isotherm was fitted to the Temkin equation and the Dubinin - Radushkevich equation, processes related to chemisorptions preferably on a heterogeneous surface.

Key words: Metal-organic frameworks, MOF, dimethylamine, adsorption.

INTRODUCCIÓN

Los armazones metal orgánicos (metal organic framework, MOF) son un nuevo tipo de materiales microporosos que se forman al conectar especies orgánicas y metales de transición por medio de enlaces fuertes (síntesis reticular)[1]. Las especies orgánicas son carboxilatos orgánicos politópicos (u otras moléculas similares con carga negativa) que al enlazarse a los metales de transición producen estructuras porosas en forma de armazones cristalinos[1]. El tamaño específico de poro de estos armazones está determinado por la estructura misma del material, la cual varía según la naturaleza de las especies orgánicas. Por otro lado, los metales de transición actúan como nodos en la estructura del armazón, cuya geometría de coordinación está determinada por la naturaleza del metal [1]. Además, las especies orgánicas con diversos grupos funcionales actúan como puentes de extensión que unen los diferentes nodos metálicos, permitiendo que la estructura se extienda formando una red [2]. Esto ofrece una combinación sinérgica de propiedades que pueden ser dirigidas hacia múltiples aplicaciones, entre las que destacan el almacenamiento de combustibles (hidrógeno y metano), la captura de dióxido de carbono, aplicaciones en adsorción y catálisis[2].

Existen diferentes métodos de preparación de los MOF, entre las que destaca la síntesis solvotérmica[1], en la cual el crecimiento de los cristales (o microcristales) de los MOF se realiza en soluciones de solventes orgánicos a altas temperaturas. Esta solución homogénea del metal de transición y el ligando orgánico se mantiene en maduración por el tiempo necesario para precipitar los MOF. En esta investigación se aplicó este método de síntesis a altas temperaturas empleando dimetilformamida (DMF) como solvente. Una vez sintetizados, los MOF fueron utilizados como adsorbentes para la retención de la dimetilamina (DMA).

La dimetilamina es un compuesto que tiene un variado uso en diversas industrias: textiles (para mejorar la fuerza de tensión), farmacéuticas (para sintetizar anestésicos, tranquilizantes, antiestamínicos y otros) y agroquímicas (para inhibir la nitrificación de suelos, sintetizar herbicidas y otros)[3]. La importancia de su remoción en los efluentes industriales se genera a consecuencia de que el tratamiento que se da a las aguas residuales (uso de cloraminas, cloro u ozono en la etapa desinfección) puede transformar DMA en N-nitrosodimetilamina (NDMA)[4], la cual se encuentra en la lista de los contaminantes prioritarios de la Agencia para la Protección Ambiental (EPA) [4] de EE.UU. El límite máximo permisible de la NDMA para agua potable está en el intervalo de 9-10ng/L [4]. Estos valores son bastante bajos con respecto al de la dimetilamina, cuyo límite máximo permisible establecido por la Administración de Seguridad y Salud (OSHA) es 10 mg/L [5]. Esto revela que la reacción de oxidación de la dimetilamina genera un gran incremento en la toxicidad debido a su transformación en NDMA y en esto radica la importancia de su remoción mediante la adsorción de la DMA sobre los MOF.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los MOF se realizó mezclando 30mL de dimetilformamida (C_3H_7NO, Merck, 99,9%), 2,3mL de ácido fórmico (CH_2O_2, Sigma-Aldrich, 85%) y entre 7,7 a 7,9 g de nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Merck, 99%). Esta mezcla fue colocada dentro de un tubo Schlenk, el cual se cerró herméticamente y se colocó dentro de un baño de silicona caliente (96 a 110°C) y se mantuvo en agitación por un tiempo entre 40 a 45h. Al culminar el tiempo de reacción, los cristales blancos depositados fueron filtrados al vacío y sometidos a un tratamiento térmico en una estufa a 120°C por 48 horas. Posteriormente estos cristales fueron transferidos a viales, rotulados con el término MOFX (X indica el número de ensayo realizado) y mantenidos en un desecador.

La caracterización estructural se realizó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro marca Bruker, modelo D8-FOCUS con un detector de centelleo ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$ = 1,5406 Å). El equipo se operó a 40 kV y 40 mA, y los datos se colectaron en el rango de 2θ = 10°- 80°. Las fases cristalinas fueron identificadas por comparación con los espectros DRX de la base de datos ICDD-2007.

La determinación de los grupos funcionales se llevó a cabo mediante reflectancia total atenuada (ATR) usando el accesorio Universal ATR del espectrómetro Spectrum 100 FT-IR y los espectros se registraron en el rango de 4000-400 cm^{-1}. Estas pruebas se complementaron con los análisis por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (^{1}H-RMN), los cuales se realizaron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear marca Bruker de 300MHz con una consola Avance III 300. Se utilizó D_2O (99,9%, Merck) como solvente.

La determinación de la composición elemental de las muestras se realizó mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) y el análisis morfológico se llevó a cabo a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Ambos ensayos se realizaron en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200.

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema "batch". Para ello, en diferentes viales se mezcló 15 mg de MOF y 10mL de solución de DMA (500 ppm, sin ajuste de pH). La mezcla fue colocada sobre un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15) a temperatura ambiente y se dejó en contacto por un determinado tiempo entre 30 min a 6 h. Luego la mezcla fue filtrada al vacío y se cuantificó la cantidad de DMA en la solución remanente usando un espectrofotómetro de UV Visible Agilent 8453. Debido a que la DMA no se puede detectar directamente por UV-visible, al no presentar grupos cromóforos en su estructura, se realizó una derivatización previa a la medición usando 1,3-dinitrobenceno (DNB) para formar un complejo donador-aceptor de electrones (electron-donor acceptor [6], EDA por sus siglas en inglés), el cual adquiría un color violeta en presencia de acetona y a pH = 12. Las mediciones se realizaron a una longitud de onda λ = 555nm luego de haber transcurrido un minuto de haberse preparado el complejo.

La curva cinética de adsorción se obtuvo al graficar la capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t, $mg.g^{-1}$) versus el tiempo (t, min); mientras que la isoterma de adsorción se obtuvo al graficar la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e, $mg.g^{-1}$) versus la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e, $mg.L^{-1}$). El cálculo de la capacidad de adsorción (q_t) se realizó mediante la ecuación 1.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \qquad \textit{Ecuación 1}$$

Donde: C_o es la concentración inicial del adsorbato (mg L^{-1}), C_t es la concentración del adsorbato en el tiempo "t" (mg.L^{-1}), V es el volumen de la solución en litros, m es la masa de adsorbente en gramos y q_t (mg.g^{-1}) representa la capacidad de adsorción en el tiempo "t".

Para la isoterma de adsorción, se usó soluciones de DMA con concentraciones iniciales entre 100 a 1600 ppm y el tiempo de contacto fue de 4 horas para cada punto de la isoterma. Se trabajó a temperatura ambiente y en condiciones de equilibrio. El valor de q_e se obtuvo mediante una ecuación similar a la ecuación 1, reemplazando los términos de q_t por q_e y el de C_t por C_e.

Para la correlación de los resultados cinéticos de adsorción se utilizó los modelos de pseudo primer y segundo orden, el de Elovich y el de difusividad intraparticular. En el caso de los resultados experimentales de la isoterma de adsorción, se empleó los modelos linealizados de Langmuir, Temkin, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. Además del coeficiente correlación lineal (R^2) de cada modelo, se utilizó el test de Chi cuadrado no lineal (χ^2), que se obtiene mediante la ecuación 2. El valor de χ^2 permite una mejor evaluación de la precisión de los modelos ya que ofrece una comparación estadística de todas las curvas bajo la misma abscisa y ordenada. De acuerdo a este test, se tiene que los valores de χ^2 más cercanos a cero indicarían que el modelo se ajusta mejor a los valores experimentales [7]

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{em})^2}{q_{em}} \qquad \textit{Ecuación 2}$$

Donde: χ^2 es el Chi cuadrado, q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción experimental y q_{em} (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción según modelo de isoterma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó la síntesis de los MOF de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente. Las mejores condiciones de preparación y de rendimiento de los MOF se muestran en la tabla 1. Para el cálculo del rendimiento de cada ensayo se tomó en cuenta un peso molecular de 172,49 g.mol^{-1} que corresponde a $Mg(HCOO)_2.2H_2O$, el cual representa la fórmula molecular del MOF (verificada por ensayos de DRX). La síntesis del MOF se esquematiza a través de la ecuación 3.

$$Mg(NO_3)_2.6H_2O + 2HCOOH \rightarrow Mg(HCOO)_2.2H_2O + 4H_2O + 2HNO_3 \qquad \textit{Ecuación 3}$$

Tabla 1. Condiciones de reacción y valores de rendimiento obtenidos en la síntesis de los armazones organometálicos (MOF).

Rótulo	Masa de nitrato (g)	Volumen de ácido (mL)	Masa obtenida de MOF (g)	Rendimiento	Temperatura de síntesis (°C)
MOF8	7,7648	2,3	3,5560	68 %	105
MOF13a	7,7231	2,3	1,9863	38 %	105
MOF13b	7,7262	2,3	2,0841	40 %	105
MOF14	7,7526	2,3	3,4850	67 %	105
MOF15a	7,7278	2,3	3,2985	64 %	105
MOF15b	7,7125	2,3	3,2985	64 %	105

En la nomenclatura, los términos a y b corresponden a ensayos realizados por duplicado.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) permitió identificar la estructura de los MOF. En la figura 1 se observa el difractograma de rayos X de la muestra MOF13a, el cual se comparó con la ficha JCPDS53-1187 obtenida de la base de datos ICDD-2007 [8]. Como se puede apreciar, los picos característicos del MOF13a coinciden en la mayoría de los casos con la ficha de la Dashkovaita correspondiente a la estructura α-$Mg(HCO_2)_2.2H_2O$. Los picos que aparecen a valores de 2θ de 13,54°; 14,19°; 14,47° y 14,98° corresponderían a la formación de una segunda fase cristalina no identificada por la base de datos ICDD[8].

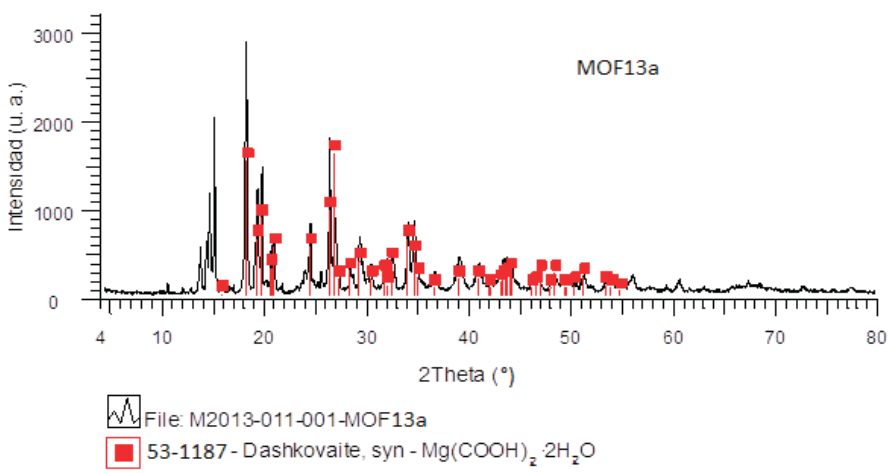

Figura 1. Difractograma de rayos X de la muestra MOF13a.

Los espectros de ATR experimentales se compararon con las reportadas en el estudio realizado por Rood y col.[9], quienes realizaron la preparación de un compuesto organometálico muy parecido a los MOF sintetizado en este estudio. El análisis de los espectros ATR de los MOF permitió identificar tres zonas de absorción comunes. Las señales comprendidas entre 1670 y 1600 cm^{-1} fueron atribuidas al grupo carbonilo perteneciente al ligando formiato. Mientras que

las señales alrededor de 1404 y 1347 cm^{-1} se asociaron a vibraciones de tensión –C-O-C y a vibraciones de flexión del O-H (carboxílico), respectivamente. El espectro ATR de la muestra MOF8 (figura 2) muestra que el principal grupo funcional en la estructura de los MOF es el grupo carbonilo.

Los análisis por ^{1}H-RMN (tabla 2) permitieron verificar la presencia de grupos formiato en la estructura y comprobar que no hubiera moléculas de DMF o DMA en las muestras después del tratamiento térmico. Las señales a δ8,25ppm (singulete) y a δ4,70ppm fueron asociadas al grupo formiato y al D_2O, respectivamente [9]. Las señales a δ2,8ppm y δ2,7ppm correspondieron a los protones metílicos del DMF; la señal a δ7,7ppm se asoció al protón del grupo amida del DMF y la señal a δ2,5ppm se asoció a los protones metílicos DMA.

Tabla 2. Asignación de señales de los espectros ^{1}H-RMN de los MOF.

Muestra	Átomo asignado					
	$O_2C\boldsymbol{H}$	$\boldsymbol{H}ON(CH_3)_2$	D_2O	$HON(C\boldsymbol{H}_3)_2$	$HON(C\boldsymbol{H}_3)_2$	$HNC\boldsymbol{H}_3$
Ref. [9]	***8,44***	***7,92***	***4,70***	***3,00***	***2,84***	***2,50***
MOF8	8,28	-	4,70	-	-	2,55
MOF13a	8,27	-	4,70	-	-	2,55
MOF13b	8,28	-	4,70	-	-	-
MOF14	8,28	-	4,70	-	-	2,55
MOF15a	8,27	7,76	4,69	2,85	2,69	2,55
MOF15b	8,28	7,77	4,70	2,85	2,70	2,56

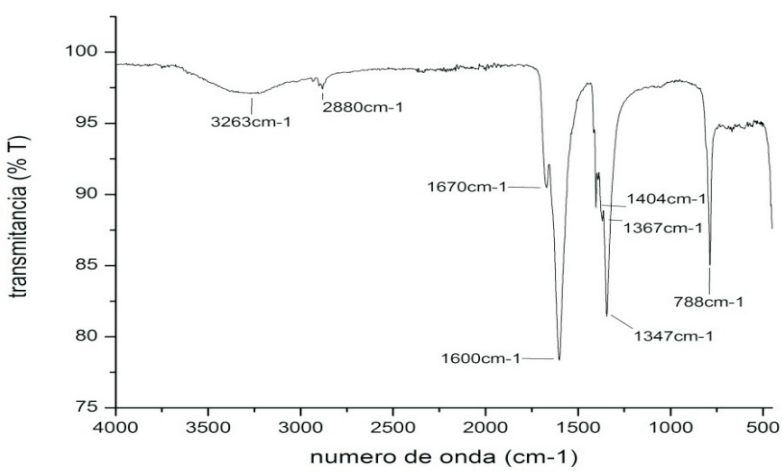

Figura 2. Espectro ATR de la muestra MOF8.

En la micrografía SEM del MOF13a con una ampliación de 3000X (figura 3, centro), se observa la formación de un cristal con forma casi hexagonal, el cual está conformado a su vez por pequeñas fibras de aproximadamente 7,4 µm de longitud. En la figura 3 (lado derecho) se muestra la composición elemental del MOF13a obtenida mediante el análisis EDX total que fue de C (27,08%), O (55,21%) y Mg (17,71%).

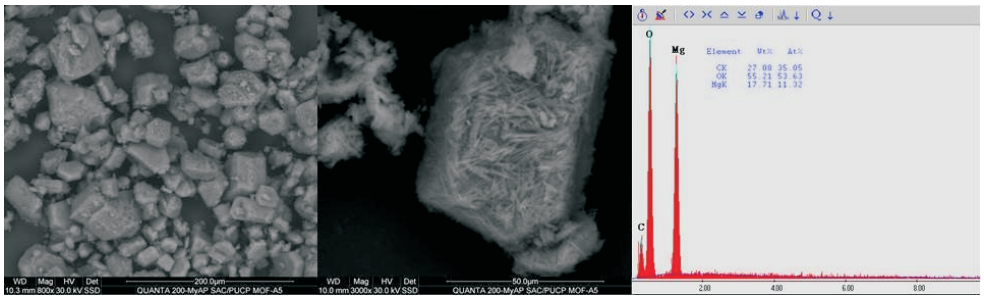

Figura 3. Micrografías SEMa 800X y 3000 X, y análisis EDX total de la muestra MOF13a.

En la micrografía SEM de la muestra MOF13b (figura 4, lado izquierdo) con 1500X de aumento se observa la formación de partículas cristalinas hexagonales más regulares que las del MOF13a, las cuales están formadas por filamentos alargados de aproximadamente 8 µm de longitud (figura 4, centro). En esta figura 4 (lado derecho) se muestra la composición elemental del MOF13b la cual fue de C (25,61%), O (52,41%) y Mg (21,98%). Los ensayos realizados con ambas muestras evidenciaron que el proceso de síntesis es reproducible y hay homogeneidad en toda la muestra sintetizada.

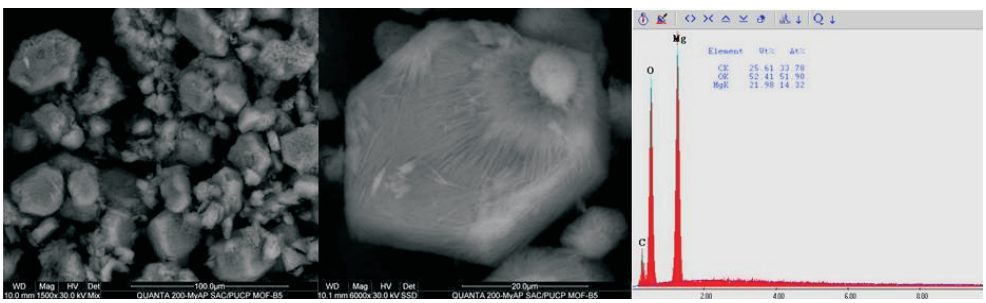

Figura 4. Micrografías SEM a 1500X y 6000X, y análisis EDX total de la muestra MOF13b.

La curva cinética experimental obtenida para el MOF13a (figura 5a) indica que para una concentración inicial de 500 $mg.g^{-1}$ de DMA, la adsorción es rápida sólo en los primeros instantes de contacto y luego el proceso se vuelve más lento hasta alcanzar las condiciones de equilibrio (q_e = 307,96 $mg.g^{-1}$). Por otro lado, la isoterma de adsorción experimental (figura 5b) es del tipo S de acuerdo a la clasificación Giles[10] que se evidencia por tener una forma ligeramente convexa en la parte inicial de la adsorción, debido posiblemente, a la resistencia ocasionada por el trasporte de masa o difusión en la interfase sólido-líquido. El valor de q_e se incrementa lentamente para C_e bajos y luego aumenta rápidamente hasta un valor de 538,1 $mg.g^{-1}$; el proceso aparentemente tiende a estabilizarse y después tiende a aumentar para C_e altos, lo que permite elucidar que el MOF no presenta claramente un límite de su capacidad de adsorción.

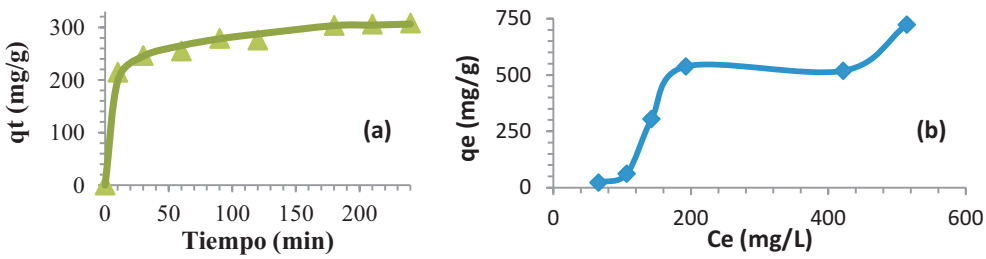

Figura 5. (a) Curva cinética de adsorción experimental para elMOF13a. (b) Isoterma de adsorción experimental para el MOF13a.

El estudio cinético de adsorción se realizó por medio de la aplicación de cuatro modelos cinéticos: pseudo primer y segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular [11]. La tabla 3 muestra en forma comparativa los coeficientes de correlación (R^2), los valores de los parámetros de cada modelo.

Tabla 3. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos cinéticosde pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular.

PSEUDO PRIMER ORDEN					
q_{em} (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})		R^2		χ^2
178,76	2,00x10^{-2}		0,931		2,07x10^3
PSEUDO SEGUNDO ORDEN					
q_{em} (mg.g^{-1})	k_2 (g.mg^{-1}min^{-1})		R^2		χ^2
319,081	2,85x10^{-4}		0,997		28,340
ELOVICH					
(1/b) Ln(ab) (mg.g^{-1})	1/b (mg.g^{-1})	a	b	R^2	χ^2
142,805	29,474	3,75x10^3	3,39x10^{-2}	0,955	1,142
DIFUSIVIDAD INTRAPARTICULAR					
k_{p1}(mg.g^{-1}min$^{-0.5}$)	k_{p2}(mg.g^{-1}min$^{-0.5}$)	k_{p3}(mg.g^{-1}min$^{-0.5}$)	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
67,834	8,082	2,214	1	0,943	0,998	0,878

El modelo de pseudo primer orden se descartó debido a la baja exactitud en la predicción de la cinética experimental (R^2) y por presentar una capacidad máxima de adsorción (q_{em} = 178,76 mg.g^{-1}) lejana a la encontrada experimentalmente (q_e = 307,96 mg.g^{-1} a partir de una concentración inicial de 500 mg.g^{-1} de DMA). Al comparar los valores de chi cuadrado (χ^2), se estableció que el modelo de Elovich predecía con buena exactitud los resultados experimentales al tener un bajo valor de χ^2, seguido del modelo de pseudo segundo orden (tabla 3).

La buena correlación lineal (R^2) de los modelos de pseudo segundo orden y de Elovich permitió elucidar que el proceso de adsorción es el resultado de una interacción preferentemente del tipo químico (quimisorción) [12]. Además, el bajo valor de la constante de velocidad (k_2) del modelo de pseudo segundo orden indicaría que la adsorción en general es lenta, como se observa en la forma de la curva cinética (figura 6), que presenta un ascenso lento hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de 4 horas de contacto. En el caso del modelo de Elovich, tanto el número de sitios disponibles para adsorción (1/b) y la cantidad adsorbida en el tiempo de t =1 min (1/b Ln(ab)), son valores altos, lo que estaría en concordancia con la alta afinidad del MOF por la DMA y la alta capacidad de adsorción observada experimentalmente ($q_e = 307{,}96\ mg.g^{-1}$).

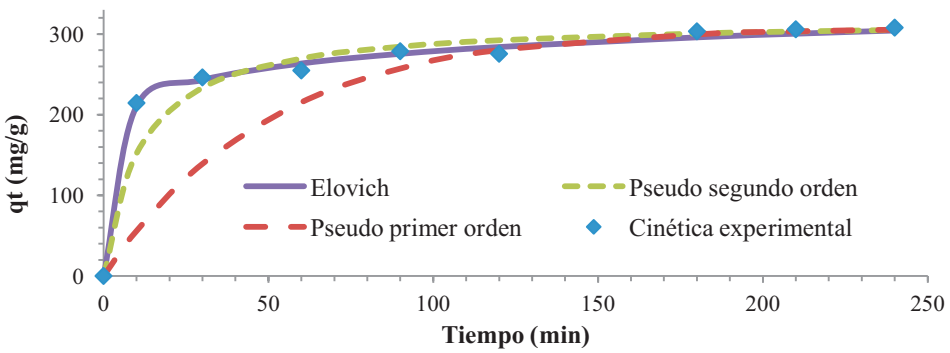

Figura 6. Comparación de la cinética de adsorción experimental con los modelos cinéticos para la muestra MOF13a.

Al aplicar el modelo de difusividad intraparticular [11], se identificaron tres etapas en el proceso de adsorción (figura 7). Se observa al inicio una porción lineal con valores de $t^{0,5}$ entre 0 y 3 min, que de acuerdo con el modelo estaría asociado con la difusión del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido. Este comportamiento lineal indicaría que este transporte de masa ocurre rápidamente y no es una etapa limitante en el proceso. La segunda etapa a valores de $t^{0,5}$ entre 3 y 13 min, se asocia con el transporte del adsorbato a través de los poros del adsorbente (difusión interna) y la tercera etapa por una velocidad de difusión intraparticular en reducción hasta alcanzar el estado equilibrio. La tabla 3 muestra las constantes de velocidad de la primera (kp_1), segunda (kp_2) y tercera (kp_3) etapa. Siendo la primera constante la de más alto valor. Por el comportamiento observado en la adsorción de DMA, se podría elucidar que existe una influencia significativa del transporte de masa en el proceso de adsorción

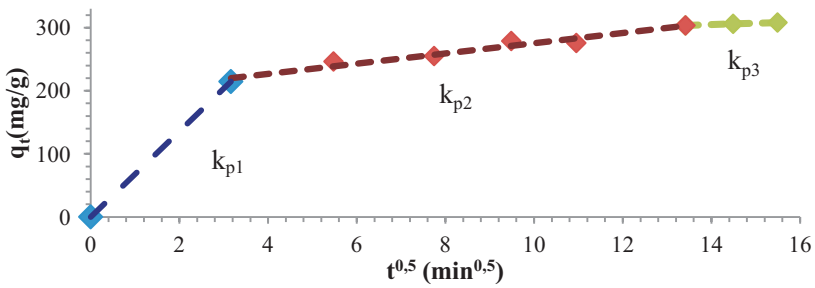

Figura 7. Ajustes lineales para la cinética de adsorción mediante el modelo de difusividad intraparticular.

La correlación de los resultados experimentales de la adsorción de la DMA sobre el MOF se realizó empleando los modelos de isotermas[11] de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Temkin. La tabla 4 muestra un resumen de los R^2 y los parámetros de cada modelo aplicado. Se puede observar por los valores de R^2 y χ^2 que ninguno de los modelos muestra una alta correlación lineal con los valores experimentales. El mayor ajuste se obtuvo con los modelos de Temkin y D-R. En la figura 8 se observa las gráficas comparativas de los cuatro modelos con los resultados experimentales.

El modelo D-R respalda la preferencia de adsorción en microporos[13] y asume una distribución de energía Gaussiana en una superficie heterogénea. El valor aparente de la energía de adsorción (E = 19,61 KJ.mol^{-1}) hace referencia a la transferencia de energía libre de un mol de soluto desde el infinito (en solución) hacia la superficie del adsorbente [13] y al presentar un valor mayor a 8 KJ.mol^{-1} da a entender que el proceso de adsorción es del tipo químico (quimisorción) [13]. Además la capacidad máxima de adsorción (q_s = 594,07 mg.g^{-1}) predicha por el modelo D-R esta en concordancia con el rango experimental obtenido en esta investigación (entre 500 y 700 mg.g^{-1}).

Tabla 4. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

ISOTERMA DE LANGMUIR			
R^2	q_{max} (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	χ^2
0,2614	0,552	-670,56	1,66x10^3
ISOTERMA DE TEMKIN			
R^2	RT/b_T (KJ.mol^{-1})	K_T (L.g^{-1})	χ^2
0,8607	327,57	1,62x10^{-2}	173,7
ISOTERMA DE FREUNDLICH			
R^2	n_F	K_F mg.g^{-1} (L.mg^{-1})$^{1/n}$	χ^2
0,7810	0,6437	6,26x10^{-2}	820,1
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH			
R^2	B_{DR}	E (KJ.mol^{-1})	q_s (mg.g^{-1})	χ^2
0,8904	2,60x10^{-3}	19,61	594,07	161,7

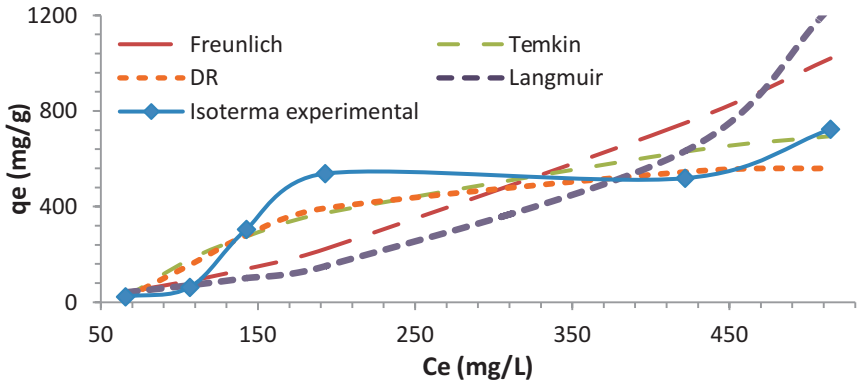

Figura 8. Comparación de la isoterma de adsorción experimental con los modelos de isotermas

Por otro lado, el modelo de Temkin asume que el calor de adsorción del adsorbato en una capa decrecerá linealmente al incrementar el recubrimiento de la superficie del adsorbente a concentraciones moderadas. El ajuste lineal permitió estimar el parámetro RT/b_T = 327 $KJ.mol^{-1}$ (tabla 4), el cual se asocia al calor de adsorción, que al ser mayor a 200 $KJ.mol^{-1}$ indicaría que el proceso de adsorción era del tipo químico (quimisorción).

CONCLUSIONES

Se ha realizado la síntesis solvotérmica del MOF a partir de ácido fórmico y nitrato de magnesio hexahidratado en DMF a altas temperaturas (96 a 110°C) con rendimientos alrededor del 60%. El análisis de la composición química realizada por EDX verificó la reproducibilidad del método de síntesis aplicado. Mediante el análisis por difracción de rayos X se identificó la fase cristalina del MOF como Dashkovaita. El análisis morfológico mostró que las partículas cristalinas del MOF presentaban una forma hexagonal y estaban formadas por filamentos de alrededor de 7,5 µm de longitud.

El proceso de adsorción, en general, es lento, con una alta capacidad de adsorción de DMA (qe =307,9**6** $mg.g^{-1}$ a partir de una concentración inicial de 500 $mg.g^{-1}$ de DMA). Los resultados cinéticos se ajustaron mejor a los modelos de pseudo segundo orden y de Elovich, con una influencia importante de la difusión intraparticular. En el caso de la isoterma de adsorción, los mejores ajustes con la parte experimental se lograron con los modelos de Temkin y Dubinin-Radushkevich, por medio de los cuales se pudo elucidar que el proceso de adsorción es del tipo químico sobre una superficie heterogénea.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por el Proyecto Nº 401-2012-CONCYTEC-OAJ y el Proyecto DGI 2013-0016 concedido por el CONCYTEC y la Dirección de Gestión de la Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú, respectivamente. Los autores también agradecen a los Drs. Nikolaos Kourkoumelis (Universidad de Loannina, Grecia) y Robert Papoular (CEA-Francia) por el análisis e interpretación de los DRX de los MOF, y a la Sección Química del Departamento de Ciencias de la PUCP por el apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yaghi, O. O'Keeffe, M.Ockwig, N. Chae, H. Eddaoudi, M. Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature.* 2003; 423: 705–714.
2. Li, J. Sculley, J. Zhou, H. Metal–Organic Frameworks for Separations. Department of Chemistry, Texas A&M University. *Chemical Reviews*. 2012; 112 (2): 869–932.
3. Helali, S. Puzenat, E. Perol, N. Safi, M. Guillard, C. Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation- Adsorption. *Applied Catalysis A: General*. 2011; 402: 201-207.
4. Andrzejewski, P.Kasprzyk-Hordern, B.Nawrocki, J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water research*. 2008; 42: 863-870.
5. Límite máximo permisible de la dimetilamina. Disponible en: http://69.175.53.20/msdshazcom/htdocs/workplace_chemicals/CAS_124-40-3.htm Fecha de consulta. 20 de febrero de 2014
6. Siddiqi, Z. Pathania, D. Rapid, selective and direct spectrophotometric determination of aliphatic amines with m-dinitrobenzene. *Talanta*. 2003; 60: 1197-1203.
7. Ho, Y. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*. 2004; 42: 2113–2130.
8. Rood, J.A. Noll, B. Henderson, K.W. Synthesis, Structural Characterization, Gas Sorption and Guest-Exchange Studies of the Lightweight, Porous Metal- Organic Framework α-$Mg_3(O_2CH)_6$. *Inorganic chemistry*. 2006; 45 (14): 5521–5528.
9. Ficha JCPDS 53-1187 correspondiente a la Dashkovaite. Disponible en: http://www.icdd.com/products/ Fecha de consulta: 23 de febrero de 2014
10. Giles, C. Smith, D. Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974; 47 (3): 755–765.
11. Tan, I.A.W. Ahmad, A.L. Hameed, B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164: 473–482.
12. Ho, Y. S. McKay, G. Sorption of copper (ii) from aqueous solution by peat. *Water, Air, and Soil Pollution.* 2004; 158: 77–97.
13. Chen, A. Chen, S. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 172: 1111–1121.

Recibido el 31-03-2014
Aprobado el 09-05-2014

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN MOLÉCULAS FENÓLICAS MEDIANTE LA FUNCIÓN DE *FUKUI*

Carlos A. Sernaqué[1], Luis G. Calvo[1], Rodolfo Pumachagua[1*]

RESUMEN

En este trabajo analizamos la estructura más estable y la evolución de la reactividad local utilizando los índices de *Fukui* en sistemas fenólicos sustituidos en posición-para, conforme se modifica la función base en diferentes métodos. Los resultados explican las sustituciones: electrofílica y nucleofílica aromática y la acilación en los sistemas fenólicos. Los cálculos se llevaron a cabo a un nivel: HF/3-21G, B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G(d) y MP2/6-31+G(d); se estableció el nivel de cálculo adecuado para cada tipo de reacción estudiada.

Palabras clave: Teoría del funcional de densidad, función de *Fukui*, fenol, carácter nucleofílico.

STUDY OF REACTIVITY IN PHENOL MOLECULES THROUGH THE *FUKUI* FUNCTION

ABSTRACT

In this paper we analyze the most stable structure and the evolution of the reactivity of local using the indices of *Fukui* in systems phenolic substituted in position-para as amending function based on different methods. The results explain the substitutions: Electrophilic and aromatic nucleophilic and acylation in phenolic systems. The calculations were carried out at a level: HF/3-21G, B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G(d) and MP2/6-31+G(d), established the level of calculation for each type of reaction studied.

Key words: Functional of density theory, *Fukui* function, phenol, character nucleophilic.

INTRODUCCIÓN

Los fenoles contienen un grupo hidroxilo unido directamente a un grupo aromatico[1], son sustratos reactivos a la sustitución electrofílica aromática porque el grupo hidroxilo dona electrones al anillo que estabiliza al carbocatión intermediario formado; el efecto de resonancia dirige la reacción en posición "orto" y "para".

La reacción de nitración del fenol es 1000 veces más rápido que del benceno[2]. La sustitución nucleofílica del fenol ocurre en presencia de un grupo saliente atractor de electrones[2]. La acilación de los fenoles en el oxígeno del hidroxilo ocurre bajo condiciones especiales de *Friedel-Craft*, sujetas a un control cinético y termodinámico[1].

Analizamos las reacciones de sustituciones: electrofílica y nucleofílica cuando existe un sustituyente en posición "para" respecto al grupo hidroxilo del fenol por ser uno de los sitios de mayor densidad electrónica[3]; de esta manera, podemos explicar los sitios reactivos locales

[1] Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Laboratorio de Química Teórica, Jr. Chepen s/n (El Agustino) Perú. rpumachagua@yahoo.es

con la función de *Fukui* para obtener un solo producto de reacción en los dos tipos de sustitución aromática, deseado hoy en día por los laboratorios de investigación[4].
Los cálculos de reactividad local mediante la función de *Fukui* se obtuvo a partir de las cargas de *Mulliken*, obtenidas de los diferentes cálculos de optimización. De esta manera encontramos el método que prediga la energía más baja para nuestro sistema y determine los sitios de mayor reactividad[1,2].

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Método *Moller-Plesset*

Basada en la teoría de perturbación, el Hamiltoniano se expresa como[5,6]:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H} \quad \text{(I)}$$

donde $H^{(0)}$es el hamiltoniano de orden cero del cual se conocen sus funciones propias y valores propios. H es el operador de perturbación.
Mediante el parámetro λ, que va de 0 (sistema sin perturbar) a 1 (perturbación aplicada completamente)[5] se construye una serie de *Taylor* para encontrar los niveles energéticos E_n y sus respectivas funciones propias, ψ_n que se pueden expresar de la forma:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + \ldots \quad \text{(II)}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}\lambda + \psi_n^{(2)}\lambda^2 + \ldots \quad \text{(III)}$$

donde $\psi_n^{(K)}$ y $E_n^{(K)}$son las correcciones de orden *K* de la función de onda y de la energía respectivamente. Por lo tanto, para encontrar las correcciones se utiliza la ecuación de *Schrödinger* independiente del tiempo[5,6]:

$$\hat{H}\,\psi_n = E_n\,\psi_n \quad \text{(III)}$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}\right)\left(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \ldots\right)\left(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \ldots\right) \quad \text{(V)}$$

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} + \lambda\left(\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)}\right) + \lambda^2\left(\hat{H}^0\psi_n^{(2)} + \hat{H}'\psi_n^{(1)}\right) + \ldots = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda\left(E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}\right) + \lambda^2\left(E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}\right) + \ldots \quad \text{(VI)}$$

Igualando términos:

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \ldots \text{(Ecuación de } \textit{Schrödinger} \text{ en sistemas sin perturbación)} \quad \text{(VII)}$$

$$\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} \quad \text{(VIII)}$$

$$\hat{H}^0\psi_n^{(2)} + \hat{H}'\psi_n^{(1)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} \quad \text{(IX)}$$

Las correcciones de energía de primer y segundo orden se expresan[6]:

$$E_{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle\psi_0^{(0)}|H^{(0)}|\psi_0^{(0)}\rangle + \langle\psi_0^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle = \langle\psi_0^{(0)}|H^{(0)} + \hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle = E_{HF} \quad (X)$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)} = E_{HF} + \left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_0^{(1)}\right\rangle = E_{HF} + \sum_{n\neq 0}\frac{|\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_0^{(0)}\rangle|}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (XI)$$

De esta manera, el método MP2 incluye la primera correlación electrónica de menor coste computacional, y por ello es uno de los más utilizados de los métodos perturbacionales.
Cabe indicar, que los métodos perturbacionales son consistentes con el tamaño, lo que combinado con su menor coste computacional respecto a los métodos de Interacción Configuracional, los hace los métodos más utilizados de correlación electrónica[6].

Función de *Fukui*

Es una propiedad local que se describe como la primera derivada de la densidad electrónica ρ(r) de un sistema con respecto al número de electrones N a un potencial externo constante v(r). Esto se expresa como[7,8]:

$$f(r) = \left[\frac{\partial\rho(r)}{\partial N}\right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(r)}\right]_N \quad (XII)$$

Las funciones de *Fukui* nucleofílica, electrofílica y radical se expresan como[7,8]:

$$f_k^+ = [\rho_k(N+1) - \rho_k(N)] \quad \ldots. \quad \text{para un ataque nucleofílico} \quad (XIII)$$

$$f_k^- = [\rho_k(N) - \rho_k(N-1)] \quad \ldots. \quad \text{para un ataque electrofílico} \quad (XIV)$$

$$f_k^0 = [\rho_k(N+1) - \rho_k(N-1)]/2 \quad \ldots. \quad \text{para un ataque radicalario} \quad (XV)$$

donde $\rho_k(N)$, $\rho_k(N-1)$ y $\rho_k(N+1)$ son las poblaciones electrónicas del sitio k en los sistemas neutros, catiónicos y aniónicos, respectivamente[7].

ASPECTOS COMPUTACIONALES

Los cálculos computacionales se realizaron utilizando el programa Gaussian 03. Las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo al nivel teórico: HF/3-21G, B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G(d) y MP2/6-31+G(d).
El estudio de las funciones de *Fukui* se realizó a partir del cálculo puntual[9] para los sistemas catiónicos y aniónicos variando la multiplicidad y la carga, manteniendo la geometría del sistema neutro[7].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El fenol sustituido en posición "para", sufre un ataque electrofílico en las posiciones 2 o 6 (figura 1). Las posiciones 2 y 6 son posiciones "orto" con respecto al activador hidroxilo del núcleo fenólico, que tiene preferencia sobre otros sustituyentes a excepción del grupo amino.

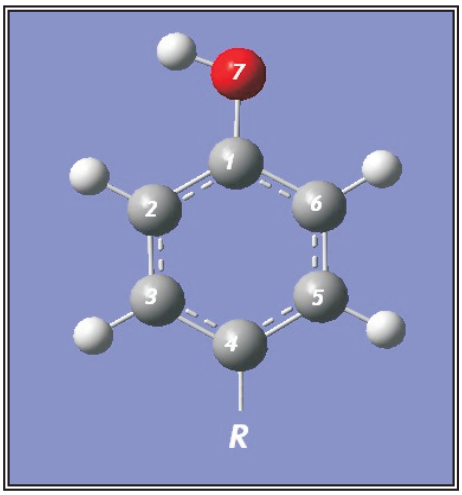

Figura 1. Estructura de base fenólico. R = $-NH_2$, $-OCH_3$, $-OH$, $-CH_3$, $-Cl$, $-CN$, $-NO_2$

Tabla 1. Sistemas que se llevaron a cabo en el estudio.

a: p–amino–fenol
b: p–metoxi–fenol
c: p–hidroxi–fenol
d: p–metil–fenol
e: p–cloro–fenol
f: p–ciano–fenol
j: p–nitro–fenol

Para un ataque nucleofílico, la reacción ocurre en las posiciones 1 o 4 (figura 1) que presentan menor densidad electrónica con respecto a los demás carbonos[1,2].
La tabla 2 resume los sitios de reacción para una sustitución electrofílica y nucleofílica de cada molécula en estudio.

Tabla 2. Sitios de reacción para un nucleófilo y electrófilo según el sistema

	Sitio nucleófilo		Sitio electrófilo
a	C3 o C5	**a**	C1
b	C2, C3, C5 o C6	**b**	C4
c	C2 o C6	**c**	C1 o C4
d	C2 o C6	**d**	C1
e	C2 o C6	**e**	C4
f	C2 o C6	**f**	C4
j	C2 o C6	**j**	C4

Los valores en la tabla 3 muestran que el método de la teoría funcional de densidad (DFT): B3LYP/6-31G(d) proporciona la energía más baja para cada una de las moléculas en estudio (tabla 1), y que la función base: 6-31G(d) describe adecuadamente a cada molécula fenólica, en lugar de la función base: 3-21G.
El método de la teoría de perturbación *Moller-Plesset:* MP2/6-31+G(d) se encuentra próximo en valores de energía.
La figura 2 muestra la tendencia de la energía para cada una de las moléculas en función del método teórico.

Tabla 3. Energía hallada para cada sistema

	a	b	c	d	e	f	j
HF/3-21G	-358,57899	-417,11013	-378,2979	-342,67701	-760,57075	-395,07492	-506,15494
B3LYP/3-21G	-360,81846	-419,6666	-380,56963	-344,87742	-763,168	-397.50779	-509,11817
MP2/6-31+G(d)	-361,70836	-420,70494	-381,54967	-345,68364	-765,54503	-398.53104	-510,5375
B3LYP/6-31G(d)	-362,81469	-421,98141	-382,67801	-346,78224	-767,06032	-399.71001	-511,96901

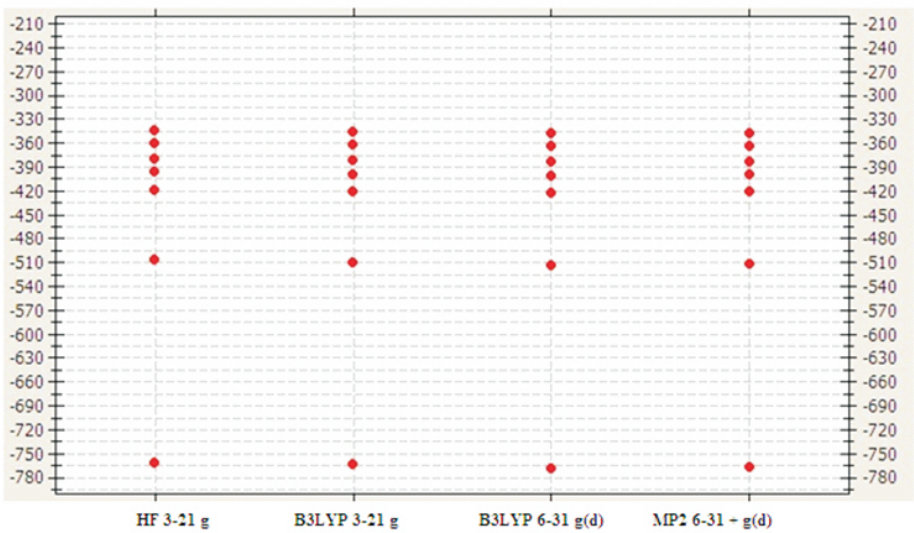

Figura 2. Comparación esquemática de la energía de los sistemas según el método

Tablas de reactividad
Nivel de teoría HF/3-21G
Observando la tabla 4, el ataque por una especie electrofílica sucede en el carbono 1 o 4, porque presentan mayor densidad electrónica. Este resultado no es viable teóricamente

Tabla 4. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque electrofílico

	HF/3-21G f- (para un ataque electrofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	0,077634	0,065893	0,07387	0,104851	0,116911	0,115678	0,056704
C2	0,007735	0,016474	0,014951	0,036253	0,04056	0,036119	0,074199
C3	0,071023	0,065425	0,070747	0,034414	0,027565	0,033591	0,003023
C4	-0,02537	0,070162	0,073865	0,071505	0,039665	0,077893	0,110367
C5	0,070976	0,016745	0,014952	0,034103	0,027683	0,033629	0,010815
C6	0,007739	0,065858	0,070749	0,03674	0,040446	0,036094	0,069573
O7	0,039123	0,077408	0,08854	0,059371	0,065779	0,064392	0,139899

Tabla 5. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque nucleofílico

	HF/3-21G f+ (para un ataque nucleofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	-0,017652	-0,006955	-0,005201	-0,012032	-0,010714	0,097142	0,072487
C2	0,092146	0,087463	0,08828	0,092292	0,092373	0,009806	-0,008197
C3	0,085159	0,090901	0,090819	0,086876	0,093193	0,037334	0,05696
C4	-0,013756	0,001243	-0,005207	-0,048956	-0,061899	0,106977	-0,039516
C5	0,085198	0,085498	0,088282	0,086004	0,093161	0,037283	0,061023
C6	0,092134	0,09164	0,090815	0,086876	0,092412	0,009881	-0,011375
O7	0,035621	0,03694	0,037287	0,035619	0,036041	0,030059	0,03315

Por otro lado, los sistemas: **b**, **c** y **j** –este último posee el valor más alto en reactividad a un ataque electrofílico– tienen en el átomo 7 el sitio más reactivo a un ataque electrofílico; los electrones libres del oxígeno determinan su capacidad donadora, como sucede en la reacción de acilación de fenoles. Sin embargo, el método es inadecuado para calcular adecuadamente la función de *Fukui* f-.

Además, la tabla 5 muestra que el ataque por una especie nucleofílica para todas las moléculas sucede en cualquier carbono diferente a 1 y 4, excepto en las moléculas: **f** y **j**.

Nivel de teoría B3LYP/3-21G

De la tabla 6 para el ataque electrofílico, observamos uniformidad en los valores de la función de *Fukui* para todos los sistemas, mayores que con el método de *Hartree-Fock*.

Tabla 6. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque electrofílico

	B3LYP/3-21G						
	f- (para un ataque electrofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	0,046563	0.039444	0,040537	0,034454	0,031415	0,031712	0,029502
C2	0,036458	0.038911	0,044461	0,053513	0,051764	0,052177	0,059093
C3	0,047747	0,047922	0,048926	0,033402	0,030529	0,032148	0,031041
C4	0,011329	0,034113	0,040539	0,033047	0,013853	0,050791	0,076447
C5	0,052692	0,042949	0,044482	0,038203	0,034235	0,035307	0,034631
C6	0,037066	0,047567	0,048909	0,054073	0,053193	0,051436	0,055032
O7	0,096961	0,106194	0,114978	0,128275	0,123516	0,121853	0,135026

Tabla 7. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque nucleofílico

	B3LYP/3-21G(d)						
	f+ (para un ataque nucleofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	-0,0132	-0,022004	-0,014139	-0,03043	-0,033552	0,070976	0,028373
C2	0,158578	0,171245	0,162922	0,187836	0,183472	0,079141	0,08115
C3	0,145222	0,158884	0,162923	0,101255	0,124454	0,080724	0,084077
C4	0,001756	-0,005893	-0,01414	0,221844	0,263145	0,303473	0,00252
C5	0,145345	0,16307	0,163595	0,113738	0,121279	0,075741	0,083481
C6	0,159265	0,170939	0,163595	0,181456	0,184646	0,086028	0,080555
O7	0,121881	0,127299	0,12354	0,128563	0,131446	0,143278	0,136743

El sitio más reactivo en todos los sistemas es el átomo 7 –correspondiente al átomo de oxígeno– donde se concentra la mayor densidad electrónica del sistema, y dispuesto a reaccionar con un electrófilo. Este método explica de manera homogénea la acilación de los fenoles.

Si tomamos al segundo átomo más nucléofilo de las moléculas: **d**, **e** y **f**, reaccionan con una especie electrofílica en los C2 o C6. Asimismo, la molécula **b** reacciona con una especie electrofílica en el C3 y la molécula **a** en el C5, es decir, en posición orto con respecto al grupo amino por su mayor carácter activador sobre el grupo hidroxilo. La sustitución electrofílica en los sistemas: **a**, **b**, **d**, **e** y **f** es coherente con la teoría.

Observando los valores de la tabla 7, la reacción de las moléculas: **e** y **f** con una especie nucleofílica sucederá en el carbono 4, teóricamente válida. Las demás moléculas no logran ser explicadas mediante este método para una sustitución nucleofílica.

Nivel de teoría B3LYP/6-31G(d)

Tabla 8. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque electrofílico

	B3LYP/6-31G(d) f- (para un ataque electrofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	0,049101	0,043251	0,047456	0,043148	0,040051	0,038963	0,038913
C2	0,036107	0,046587	0,045706	0,050923	0,046416	0,048933	0,052007
C3	0,044408	0,037955	0,045707	0,034239	0,030223	0,033002	0,03442
C4	0,01695	0,065879	0,047456	0,03697	0,025583	0,060356	0,075233
C5	0,039613	0,03289	0,038249	0,03031	0,025163	0,029129	0,029889
C6	0,034628	0,044947	0,038248	0,048378	0,046904	0,048015	0,055413
O7	0,10295	0,121282	0,11772	-0,11772	0,121343	0,120163	0,135855

Tabla 9. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque nucleofílico

	B3LYP/6-31G(d) f+ (para un ataque nucleofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	0,016902	0,01786	0,018107	0,021476	0,018001	0,092783	0,064209
C2	0,06911	0,070633	0,071564	0,07647	0,069579	0,009171	0,00955
C3	0,069202	0,069129	0,071564	0,06044	0,072787	0,044065	0,043457
C4	-0,001435	0,0155	0,018107	-0,036686	-0,017594	0,055449	0,00554
C5	0,068266	0,074329	0,069737	0,083386	0,06919	0,035608	0,040251
C6	0,070062	0,069629	0,069737	0,059792	0,07283	0,013555	0,009769
O7	0,03942	0,039842	0,040423	0,039762	0,040563	0,056258	0,048948

En la tabla 8 observamos que todos los sistemas, a excepción de la molécula **d**, presentan el sitio más nucleófilo en el átomo 7, teniendo la molécula **j** el valor más alto. La molécula **d** presenta el sitio más reactivo a un ataque electrofílico en el C2, que concuerda con los datos teóricos. Si tomamos el segundo valor más alto del índice de *Fukui* nucleofílico para las moléculas: **d** y **e**, la sustitución electrofílica se daría en el C2, acorde con la teoría.

La tabla 9 indica que la reacción de las moléculas: **f** y **j** con una especie nucleofílica sucede en el C1. A pesar de ser uno de los sitios con menor densidad electrónica, no es posible que ocurra la reacción en ese lugar. Los grupos: ciano y nitro, por efectos inductivos, la reacción se daría en el C1.

Nivel de teoría MP2/6-31+G(d)

Tabla 10. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque electrofílico

	MP2/6-31+G(d) f- (para un ataque electrofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	0,047113	0,055415	0,086594	0,099175	0,.085066	0,069059	0,088114
C2	0,060138	0,17534	0,121684	0,089722	0,099606	0,116421	0,13033
C3	0,061123	-0,005935	-0,002307	-0,003235	-0,001103	-0,040788	-0,007486
C4	0,076622	0,108425	0,086544	0,088711	0,062631	0,233774	0,07055
C5	0,034676	0,004066	0,121644	-0,046594	-0,02693	-0,05542	-0,028696
C6	0,048902	0,047717	-0,002328	0,10947	0,100631	0,104235	0,120091
O7	0,065026	0,08172	0,090764	0,114208	0,121081	0,122056	0,135871

Tabla 11. Valores obtenidos en el cálculo de la función de *Fukui* para un ataque nucleofílico

	MP2/6-31+G(d) f+ (para un ataque nucleofílico)						
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**j**
C1	3,1268	0,.133802	3,722992	7,077082	-0,160918	5,910543	0,084334
C2	-2,379234	1,857005	0,057917	-7,909588	0,265435	-8,139812	-0,028326
C3	-2,555272	-2,032169	-2,919685	1,908787	0,174405	2,975823	0,159748
C4	4,.318516	3,212283	3,724113	-0,853209	-0,164941	-1,133151	-0,163947
C5	-0,748895	-2,183955	0,057515	-0,679523	0,148752	-0,726375	0,136851
C6	0,600434	0,24411	-2,918769	1,24778	0,220526	1,194418	-0,04132
O7	-0,33801	-0,000479	-0,369423	-0,553826	0,04052	-0,596442	0,044182

La tabla 10 muestra mayor variedad en la reactividad para el ataque electrofílico que en los métodos anteriores. Las moléculas: **d**, **e** y **j** presentan como sitio nucleófilo al O7, justificando la reacción de acilación de los fenoles, mientras que las moléculas: **b** y **c** justifican satisfactoriamente la sustitución electrofílica en el C2.

Considerando el segundo mayor índice de *Fukui* nucleofílico (tabla 11), la reacción con un electrófilo para las moléculas: **d**, **e** y **j** sucedería en el carbono 2 o 6, como predice la teoría. El ataque de un nucleófilo a las moléculas: **a**, **b** y **c** sucede en C4, y en las moléculas: **d** y **f** suceden en C1.

La tabla 12 resume los mejores resultados para explicar la reactividad nucleofílica/electrofílica de las moléculas fenólicas sustituidas en posición "para". El método MP2/6-31+G(d) destaca entre los métodos utilizados.

Tabla 12, Resumen de los métodos que presentan resultados acorde con la teoría

	f- *				f+			
	HF/3-21G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G(d)	MP2/6-31+G (d)	HF/3-21G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G(d)	MP2 / 6-31+G(d)
a		X						
b		X		X				X
c				X				X
d		X	X	X				X
e		X	X	X		X		
f		X			X	X		
j				X				

*Considerando solo los átomos de carbono presentes en el anillo fenólico (no se considera el oxígeno)

CONCLUSIONES

Los métodos: B3LYP/3-21G(d) y B3LYP/6-31G(d) explican adecuadamente la reacción de acilación en los sistemas fenólicos sustituidos en posición "para".

Los métodos: B3LYP/3-21G(d) y MP2/6-31+G(d) describen correctamente la sustitución electrofílica.

La sustitución nucleofílica determinada por el índice de Fukui para cada método fue variado, siendo los mejores: B3LYP/3-21G(d) y MP2/6-31+G(d).

El método B3LYP/3-21G(d) genera los valores de energía más bajos para los sistemas estudiados, y se complementa con el método MP2/6-31+G(d) para describir el índice de Fukui para la sustitución electrofílica y nucleofílica.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. William Tiznado Vásquez de la Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile, por brindarnos soporte computacional.

REFERENCIAS

1. Francis A. Carey, Química Orgánica. Sexta edición. Mc Graw Hill, 2006, 1005-1017.
2. John McMurry, Química Orgánica. Séptima edición. Cengage Learning, 2008, 560-574.
3. Patricia Pérez, Luis R. Domingo, Mario Duque-Noreña & Eduardo Chamorro. A condensed-to-atom nucleophilicity index- An application to the director effects on the electrophilic aromatic substitutions. *Journal of Molecular Structure:THEOCHEM*, 2009; 895: 86-91.
4. Luis R. Domingo & Patricia Pérez. The nucleophilicity N index in organic chemistry. *Org. & Biomol. Chem*., 2011; 9: 7168-7175.
5. Ira N. Levine, Química Cuántica, Prentice Hall, 5ta edición, 2001, 242-248, 544-549
6. Joan Bertran, Vicenc Branchadell, Miquel Moreno & Mariona Sodupe, Química Cuántica, Síntesis S.A. 2da edición, 2002, 75-82, 193-198.
7. A. Ghomri & S. M. Mekelleche. Reactivity and regioselectivity of five-membered heterocycles in electrophilic aromatic substitution: A theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2010; 941: 36-40.
8. Virginia Popa. La cuantificación de los sitios activos en las bases de DNA y RNA utilizando las funciones de *Fukui* condensadas. *Revista Mexicana de Física*, 2007; 53 (4): 241-253.
9. C. V. Uribe, E. A. Tobón, F. Figueroa & D. P. Henao. Fototoxicidad de medicamentos sulfas y su reactividad frente al oxígeno molecular singulete, *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008; 74 (4): 311-322.

Recibido el 03-04-2014
Aprobado el 04-05-2014

POLIFENOLES, MICRONUTRIENTES MINERALES Y POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE PAPAS NATIVAS

Silvia Suárez[1*], Neptalí Ale[2], Juan Trabucco[3], Oswaldo Sanabria[3]

RESUMEN

El estudio se realizó en cinco muestras de papas nativas procedentes de la provincia de Andahuaylas, departamento de Apurímac, correspondiente a la cosecha 2012. Se midió la capacidad antioxidante, se cuantificó polifenoles y el contenido de micronutrientes minerales Cu, Fe, Zn, Se y Mn. Se preparó extractos hidroalcohólicos; se determinó la densidad del extracto así como la materia extraíble. La capacidad antioxidante se determinó mediante la captación de los radicales DPPH y $ABTS^{\cdot+}$**.** Los minerales se determinaron por absorción atómica. La capacidad antioxidante expresado como TEAC-ABTS estuvo en el rango de 18,5 a 35,6 mmol/100g sólidos solubles; y en el TEAC-DPPH el rango fue de 1,28 y 2,34 mmol/100g sólidos solubles; ambos mostraron una correlación positiva (r = 0,91). El contenido de polifenoles estuvo en el rango de 23,99 a 49,52 mg EAG/g ss; igualmente mostró correlación positiva con TEAC-ABTS (r = 0,971). En todos ellos la muestra 13 SJ-JP fue el que exhibió los mejores resultados. El contenido de hierro y cobre fue mayor en la muestra 28 SJ-JP, la muestra 13 SJ-JP tuvo el mayor contenido en manganeso y selenio; y la muestra WR exhibió la mayor composición en zinc seguido de la muestra 13 SJ-JP. Las cinco muestras de papas nativas contienen polifenoles y micronutrientes minerales que explican la actividad antioxidante.

Palabras clave: Polifenoles, micronutrientes, antioxidantes, papa nativa

POLYPHENOLS, MICRONUTRIENTS MINERALS AND ANTIOXIDANT POTENTIAL OF NATIVE POTATOES

ABSTRACT

The study was conducted on five samples of native potatoes from the province of Andahuaylas, department of Apurimac, for the 2012 crop. It was measured the antioxidant capacity, the content of polyphenols and mineral micronutrients Cu, Fe, Zn, Se and Mn. The antioxidant capacity was determined by the uptake of DPPH and $ABTS^{\cdot+}$ radicals. Minerals were determined by atomic absorption. The antioxidant capacity expressed as TEAC-ABTS ranged from 18.5 to 35.6 mmol/100 g of soluble solids , and the range of TEAC-DPPH was from 1.28 to 2.34 mmol/100 g soluble solids, both showed a positive correlation (r = 0.91) . Polyphenol content ranged from 23.99 to 49.52 mg EAG/g ss , likewise showed positive correlation with TEAC-ABTS (r = 0.971). In all these essays, the sample 13 SJ -JP was the one that showed the best results. The iron and copper content was higher in the sample 28 SJ-JP, the sample 13 SJ-JP had the highest content of manganese and selenium, and the WR sample

[1] C.I. de Bioquímica y Nutición – Facultad de Medicina – UNMSM
[2] Facultad de Química e Ingeniería Química – UNMSM
[3] Unidad de Post Grado – Facultad de Medicina – UNMSM
[*] ssuareza@unmsm.edu.pe

exhibited the largest zinc composition followed of the sample 13 SJ -JP. The five samples of native potatoes contain polyphenols and mineral micronutrients that explain the antioxidant activity.

Keywords: Polyphenols, micronutrients, antioxidants, native potato.

INTRODUCCIÓN

La biodiversidad de papas nativas en el Perú en zonas de pobreza y extrema pobreza y el auge de su producción, consumo y divulgación constituyen una oportunidad para mejorar la vida del campesino de estas zonas altoandinas. La necesidad de generar conocimientos científicos es impostergable e importante para contribuir a este desarrollo socioeconómico.

Los estudios científicos sobre papas nativas han identificado sus características morfológica y genética[1,2,3]. En general, las papas no han sido consideradas como alimentos ricos en antioxidantes ni micronutrientes, pero algunas variedades contienen polifenoles, flavonoides, antocianinas y ácido ascórbico, metabolitos secundarios con actividad antioxidante[4] así como micronutrientes minerales que es importante determinar.

Trabajos iniciales se han realizado en países como Estados Unidos de Norteamérica, Japón y otros[5,6]; sin embargo en estos países no se tiene la variedad de papas nativas que en nuestro suelo se produce. A nivel nacional no se dispone de mayores estudios sobre todos estos aspectos, por lo que hay un problema urgente que resolver con respecto a la generación de conocimientos, lo que podría sustentar su calificación de alimento funcional.

El presente estudio reporta la capacidad de captación de radicales libres, polifenoles y metales que forman parte de los componentes de los sistemas de defensa antioxidante en todo sistema aeróbico en cinco muestras de papas nativas obtenidas a través del Centro Internacional de la Papa.

PARTE EXPERIMENTAL

Origen de las papas

Variedades de papas seleccionadas del departamento de Apurímac (tabla 1).

Tabla 1. Nombre y clave de las cinco variedades de papa

Procedencia	Clave	Nombre
Localidad: Champaccocha, Distrito: San Jerónimo, Provincia: Andahuaylas	6JP	puca sonco huayro
	13JP	yahuar sonco
	28JP	puca simi
	34JP	occe wagrillo
Localidad: Tintay Distrito: Kishuara, Provincia: Andahuaylas	WR	wenccos

Los reactivos fueron de la casa Sigma-Aldrich Co y de la casa Merck.

Preparación de la muestra: las muestras fueron lavadas con agua de caño y con agua destilada. Se secaron con papel toalla y se procedió a la preparación del extracto empleando un extractor marca Imaco. Un volumen de 16 mL del extracto fue recogido en 4 mL de etanol absoluto, lo que se dejó por 24 horas antes de la centrifugación a 10000 rpm por 15 minutos en una centrífuga refrigerada (4 °C) de rotor fijo SS34, marca Sorvall RC2-B. Se obtiene el sobrenadante para realizar los ensayos. Para obtener la densidad se pesa un mililitro del sobrenadante por triplicado, en una balanza analítica marca Sartorius, sensibilidad 0,1 mg.

Determinación de sólidos solubles: En la misma balanza analítica se colocó 1,0 mL del sobrenadante en un recipiente tarado, se midió el peso total; se colocó en una estufa a 37ºC, hasta peso constante. Se obtuvo la masa extraíble de dividir masa de la muestra seca entre masa del volumen colocado del extracto. Se realizó por triplicado.

Evaluación de capacidad antioxidante: Se empleó dos técnicas.

Capacidad antioxidante total frente al radical difenil picril hidrazilo (DPPH): Se preparó diluciones de cada muestra de manera que produjera un porcentaje de captación del radical libre DPPH entre 50 y 80%. Las lecturas se realizaron a 517 nm después de 30 minutos a temperatura ambiente alejada de la luz.[7] Se empleó como referencia el antioxidante sintético TROLOX. Los resultados se expresan en Capacidad Antioxidante Equivalente al Trolox (TEAC-DPPH).

Capacidad antioxidante total frente al radical catión 2,2-azinobis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) diamonio ($ABTS^{\cdot+}$): Se preparó diluciones de cada muestra de manera que produjera un porcentaje de captación del radical $ABTS^{\cdot+}$ entre 50 y 80%. La reacción procedió por siete minutos a temperatura ambiente en oscuridad. Se empleó como referencia el antioxidante sintético TROLOX. Las lecturas se realizaron a 734 nm.[8] Los resultados se expresan como TEAC-ABTS.

Cuantificación de polifenoles totales.

Se realizó mediante el método de Singleton y Rossi usando el reactivo de Folin- Ciocalteau, empleando el ácido gálico como estándar.

Cada tubo se preparó con 400 µL de ácido gálico o extracto y 1,6 mL de carbonato de sodio que se añade a 2,0 mL del reactivo Folin-Ciocalteau diluido 10 veces con agua bidestilada. Se dejó en reposo a temperatura ambiente durante una hora.

La lectura se hizo a 765 nm. Todas las lecturas se realizaron por duplicado en tres determinaciones independientes. Los resultados se expresan en equivalente de ácido gálico en mg/mL de extracto; (EAG/mL).[9]

Análisis de metales asociados a defensa antioxidante: Cu, Mn, Zn, Fe, Se.

La preparación de las muestras para absorción atómica se realizó con los siguientes reactivos: HNO_3c, $HClO_4$c y H_2O (desionizada).

En un vaso de precipitado se colocó 0,2 g de muestra; luego se añadió 5 mL HNO_3 con 5mL de H_2O (para la eliminación de la materia orgánica); se calentó en una plancha hasta sequedad, después se agregó 2 mL de $HClO_4$ (para asegurar que se eliminen los componentes orgánicos). Se dejó enfriar y se filtró.

El filtrado se llevó a una fiola de 50 mL; se añadió 2mL de HNO_3 al 2 %, se enrasó con agua destilada. La muestra preparada fue leída en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica SHIMADZU AA-6800. Los resultados se reportan en mg/kg.

La evaluación de resultados se realizó empleando medidas de tendencia central y parámetros de estadística inferencial, mediante el software SPSS 20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras 6SJ-JP y WR exhibieron la mayor cantidad de sólidos solubles. La muestra 34SJ-JP tuvo la mayor densidad; sin embargo, la masa extraíble fue baja.

Las cinco variedades de papas nativas analizadas exhibieron actividad antioxidante en los modelos químicos ensayados; lo que se interpreta que todas tienen diferentes mecanismos de acción para la disipación de los radicales libres.

Tabla 2. Densidad, sólidos solubles (masa extraíble) y parámetros antioxidantes de las cinco muestras de papas nativas del departamento de Apurímac.

	Densidad	**Masa Extraíble***	**TEAC-ABTS**	**TEAC-DPPH**	**Polifenoles**
	g/mL	mg/mL	mmol/100g ss	mmol/100g ss	mg EAG/g ss
6 SJ-JP	0,952	44,0	28,9 ± 1,73	1,31 ± 0,07	40,60 ± 2,03
13 SJ-JP	0,902	24,4	35,6 ± 1,78	2,34 ± 0,14	49,52 ± 2,48
28 SJ-JP	0,844	20,6	21,5 ± 0,86	1,40 ± 0,07	32,64 ± 1,63
34SJ-JP	0,984	26,4	25,7 ± 1,54	2,14 ± 0,09	39,63 ± 2,18
WR	0,920	34,4	18,5 ± 0,92	1,28 ± 0,06	23,99 ± 1,27

*Expresada como sólidos solubles (ss).

La muestra 13SJ-JP reveló mejor capacidad antioxidante total mediante las dos técnicas de captación de radicales libres, y en composición de polifenoles totales (tabla 2). Ambas técnicas con radicales libres tienen diferente principio químico, en el caso del DPPH es un especie química radical que se reduce frente a la muestra de ensayo y el $ABTS^{+}$ es un radical libre generado que reacciona por transferencia de electrones con la muestra de ensayo.

Los parámetros de capacidad antioxidante, determinados como captación de los radicales DPPH y ABTS de las cinco muestras ensayadas presentaron una correlación significativa, siendo técnicas con diferentes principios de reacción, puede interpretarse que los metabolitos secundarios tienen actividad reductora (tabla 3). Estas características pueden considerarse favorables para las diversas potenciales aplicaciones en estudios *in vitro* e *in vivo*.

Tabla 3. Correlación de Pearson de los parámetros de capacidad antioxidante total TEAC-ABTS, TEAC-DPPH y polifenoles

		ABTS	DPPH	POLIFENOLES
ABTS	Correlación de Pearson	1	0,910*	0,894*
	Sig. (bilateral)		0,032	0,041
	N	5	5	5
DPPH	Correlación de Pearson	0,910*	1	0,679
	Sig. (bilateral)	0,032		0,208
	N	5	5	5
POLIFENOLES	Correlación de Pearson	0,894*	0,679	1
	Sig. (bilateral)	0,041	0,208	
	N	5	5	5

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

Para expresar los resultados en TEAC se tuvo los siguientes datos de las curvas de calibración para el estándar Trolox:

Curva de Trolox para el ensayo de DPPH; $y = 10,252x$; $R^2 = 0,9988$.
Curva de Trolox para el ensayo de ABTS; $y = 4,072x$; $R^2 = 0,9992$.

Para la curva del ácido gálico como estándar en el ensayo de fenoles totales se tuvo un $y = 0,1954x - 0,0023$; $R^2 = 0,9998$.

El contenido de los polifenoles es mayor en la muestra 13 SJ-JP (tabla 2); coincidentemente es el que expresó mayor actividad antioxidante por las dos técnicas; luego puede atribuirse a este grupo de metabolitos la mayor captación de radicales libres. Los polifenoles constituyen un grupo variado de metabolitos secundarios con actividad antioxidante por sus propiedades rédox, pudiendo actuar como agentes reductores, donadores de electrones y potencialmente como secuestrantes de metales[10]; abarcan una variedad de estructuras químicas con diversos mecanismos de captación de las Especies Reactivas del Oxígeno (EROs) que explican parcialmente esta capacidad antioxidante. El análisis de correlación entre ABTS y polifenoles de las muestras de papas nativas expresan una significancia positiva (tabla 3) que permiten proponer que son estos metabolitos secundarios los principales responsables de la actividad captadora de radicales libres.
Es interesante notar también que la muestra 13 SJ-JP presenta resultados bajos en sólidos solubles (24,4 mg/mL), casi la mitad de la muestra 6 SJ-JP (44 mg/mL), reforzando que la capacidad antioxidante se debe a los polifenoles presentes de manera importante en los sólidos solubles.
El contenido de los polifenoles en las otras cuatro muestras también es importante y comparable a otros productos vegetales reconocidos por su contenido de polifenoles[11].

La figura 1 muestra los resultados de los micronutrientes minerales, resaltando el contenido de hierro y de cobre, elementos que participan como cofactores de enzimas antioxidantes. Las diversas variedades exhiben diferentes contenidos de cada mineral, en ningún caso hay ausencia de algunos de ellos.

	Fe	Cu	Mn	Zn	Se
6JP	66.73	8.91	7.8	20.05	37.01
13JP	134.58	20.45	18.36	44.07	63.37
28JP	262.86	30.25	12.19	42.55	18.31
34JP	77.08	12.43	9.38	33.12	44.17
WR	61.69	8.59	10.4	46.37	33.2

Figura 1.- Micronutrientes minerales determinados por absorción atómica.

Sobre los micronutrientes inorgánicos, las muestras 13 JP y 28JP exhibieron los mayores contenidos de hierro, cobre, zinc, minerales orgánicos cofactores de enzimas como la catalasa y superóxido dismutasa enzimas que tienen como sustratos a EROs.

Jimenéz et al (2012) [12] reportaron contenido de hierro y zinc en variedades de frijol que van de 43,6 – 83,1 ppm y 31,6 – 56,5 ppm, respectivamente. Maldonado y Sammán (2000) [13] reportaron para el poroto pallares: Zn 60,8 ppm, Fe 760,3 ppm, Cu 24,2 ppm; en el maíz amarillo: zinc 31,6 ppm; en el maíz blanco 8 rayas: Fe 114,8 ppm y en el maíz amarillo pisingallo: Cu 12,1 ppm.

En el caso del selenio, el mayor contenido lo presentan las muestras 13 SJ-JP y 34 SJ-JP, este mineral de importancia fundamental para la biología humana como cofactor en las enzimas glutatión peroxidasa y tiorredoxina reductasa. Su deficiencia constituye factor de riesgo de enfermedades cardiovasculares, cáncer y enfermedades virales; así como a patologías psiquiátricas como la depresión, la ansiedad y la hostilidad, entre otras.

Comparativamente a cereales y legumbres, las cinco variedades de papas nativas muestran contenidos de minerales que permiten ser considerados una alternativa de fuente de micronutrientes relacionados a defensa antioxidante.

CONCLUSIONES

Los metabolitos secundarios, especialmente los polifenoles, y el contenido de minerales pueden justificar el potencial antioxidante de las variedades de papas nativas estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo parcial recibido en el año 2012. Igualmente nuestro agradecimiento al Ing. Miguel Ordinola del Centro Internacional de la Papa y al Ing. Oscar Delgado de CAPAC Perú, por las facilidades para la obtención de las muestras.

REFERENCIAS

1. Clausen A.M., Ispizúa V.N., Velásquez, B. y Andrade, A.M. Variabilidad morfológica en variedades andinas de papa del noroeste argentino. En: Libro de Resúmenes: V Simposio de Recursos Genéticos para América Latina y el Caribe. Montevideo, Uruguay; 2005. p 90.
2. Atencio, M., Clausen, A.M., Ispizúa, V.N. y Feingold, S. Variabilidad morfológica y genética en la variedad collareja (Solanum tuberosum ssp. andígena). En: Memorias: XXIII Congreso de la Asociación Latinoamericana de la Papa. Mar del Plata, Argentina; 2008. p143.
3. Bonierbale M, Amoros W, Espinoza J, Mihovilovich E, Roca W y Gómez R. Recursos Genéticos de la papa: don del pasado, legado para el futuro. *Revista Latinoamericana de la papa.* 2004; Suppl 1; S3-13.
4. Zi-Feng Zhang, Shao-Hua Fan, Yuan-Lin Zheng, Jun Lu, Dong-Mei Wua, Qun Shan, Bin Hu. Purple sweet potato color attenuates oxidative stress and inflammatory response induced by D-galactose in mouse liver. *Food Chem Toxicol* 2009; 47: 496–501.
5. Wanasundara, PKJPD, Shahidi, F. Antioxidants: Science, Technology, and Applications. In Fereidoon Shahidi, editor. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2005; p 431- 489.
6. Doyon, M, Labrecque, JA. Functional foods: a conceptual definition. Br Food J. 2008; 110(11): 1133-1149. Disponible en: www.emeraldinsight.com/0007-070X.htm.
7. Yen G-Ch and Chen H-Y. Antioxidant Activity of Various Tea Extracts in Relation to their Antimutagenicity. *J. Agric Food Chem*. 1995; 43: 27- 32.
8. Rice-Evans, C. A.; Miller, N. J.; Paganga, G. Structure – antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids. *Free Radic Biol Med.* 1996; 20: 933-956.
9. Singleton VL and Rossi JA Jr. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 1965; 16(3): 144-158.
10. Parr A, Bowell G. P. Phenols in plant and in man: the potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. *J Sci Food Agric.* 2000; 80: 98-102.
11. Bunea A, Rugină DO, Pintea AM, Sconţa Z, Bunea CI, Socaciu C. Comparative Polyphenolic Content and Antioxidant Activities of Some Wild and Cultivated Blueberries from Romania. *Not Bot Horti Agrobo,* 2011, 39(2):70-76. Disponible en: www.notulaebotanicae.ro
12. Jiménez-Hernández, Y., Acosta-Gallegos, J. A., Sánchez-García, B. M., & Martínez Gamiño, M. Á. Características agronómicas y contenido de Fe y Zn en el grano de frijol tipo Rosa de Castilla (Phaseolus vulgaris L.). *Rev. Mex. Cienc. Agríc.* 2012; 3(2): 311-325.
13. Maldonado, S., & Sammán, N. Composición química y contenido de minerales de leguminosas y cereales producidos en el noroeste argentino. *Arch Latinoam Nutr.* 2000; 50(2): 195-199.

Recibido el 14-04-2014
Aprobado el 24- 05-2014

OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE VOLTAMPEROMETRÍA DE ADSORCIÓN (AdSV) EN LA DETERMINACIÓN DE AMARANTH SOBRE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE CARBONO. EFECTO DE SURFACTANTES EN LA SENSIBILIDAD

Karen Liceth Bolaños[a], Edgar Nagles[ab*], Verónica Arancibia[b], Manuel Otiniano[c], Yaritza Leiva[a], Adrián Mariño[a], Laura Scarpetta[a].

RESUMEN

Un sensible y simple método electroanalítico es optimizado para la determinación de amaranth por AdSV sobre un electrodo serigrafiado de carbono (Dropsens DRP-154). El amaranth (E123) es depositado por adsorción sobre la superficie del electrodo y el pico de corriente es medido por onda cuadrada (SWV). El electrodo se caracterizó por voltamperometría cíclica (CV) en presencia del surfactante catiónico bromuro de cetil-piridina (CPB) donde el E123 es oxidado a 0,62 V en un proceso controlado por difusión, aumentando en 100% el pico de corriente en presencia de CPB. Las variables experimentales como pH, concentración de surfactante (C_{CPB}), tiempo de adsorción (tads) y potencial de adsorción (E_{ads}), así como también las potenciales interferencias, fueron estudiadas. Bajo las óptimas condiciones (pH 2,0; C_{CPB} 1,0x 10^{-5} molL^{-1}; t_{acc} 90s; E_{acc} 0,10 V) el pico de la corriente es proporcional a la concentración de E123 entre 0,10 to 2,0 x 10^{-6} molL^{-1}, con un límite de detección de 0,18 x 10^{-7} molL^{-1}. La desviación estándar relativa para una solución conteniendo 1,0 x 10^{-5} molL^{-1} de E123 fue de 1,0 % para siete medidas iguales. El método fue validado con una muestra de agua dopada con E123. Finalmente el método fue aplicado en la determinación de amaranth en muestras de sodas.

Palabras clave: Amaranth, voltamperometría de adsorción; bromuro de cetilpiridina.

OPTIMIZING ADSORPTION VOLTAMMETRIC TECHNIQUE (AdSV) IN DETERMINING OF AMARANTH ON CARBON PRINTED ELECTRODES. EFFECT OF SURFACTANTS ON SENSITIVITY

ABSTRACT

A simple and sensitive electroanalytical method is optimized by determining amaranth(E123) by AdSV on a screen printed carbon electrode (Dropsens DRP-154). E123 is deposited by adsorption on the electrode surface and the current peak measured by square wave (SWV). The electrode is characterized by cyclic voltammetry (CV) in the presence of cationic surfactant cetylpyridinium bromide (CPB) where E123 is oxidized to 0.62 V by diffusion, increasing near 100% the peak current in the presence of CPB. The experimental

[*a] Universidad de la Amazonia, Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Florencia, Colombia. ernagles@uc.cl, e.nagles@udla.edu.co

[b] Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile, E-mail:

[c] Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

variables such as pH, concentration of surfactant (C_{CPB}) adsorption time (T_{ads}) and adsorption potential (E_{ads}), as well as potential interference, were studied. Under optimal conditions (pH 2.0; C_{CPB} 1.x 10^{-5} molL^{-1}; t_{ads} 90s; E_{ads} 0.10 V) the peak current is proportional to the concentration of E123 between 0.10 to 2.0 x 10^{-6} molL^{-1}, with a detection limit of 0.18 x 10^{-7} molL^{-1}. The relative standard deviation for a solution containing 1.0 x 10^{-5} molL^{-1} of E123 was 1.0% for seven equal measures. The method was validated with a water sample doped with E123. Finally the method was applied in the determination of amaranth in samples of sodas.
Key words: Amaranth, adsorption voltammetric, cetylpiridinium bromide.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria de alimentos ha incrementado el uso de los colorantes sintéticos debido a sus propiedades, tales como: bajo costo, estabilidad a la luz, al pH y al oxígeno[1]. Esto les permite tener una mayor aplicación comparada con los colorantes naturales. El amaranth (figura 1), cuyo nombre IUPAC es trisodio 2-hidroxi-1-(4-sulfonato-1-naftilazo)naftaleno-3-6-disulfonato[2]. También llamado rojo ácido 27, es un colorante azoico conocido comúnmente por su aplicación en la industria textil y actualmente como un agente colorante en alimentos envasados. Por otro lado, en los últimos cinco años se ha determinado que su consumo frecuente produce diversos tipos de patologías, tales como: alergias, problemas respiratorios, nauseas, diarreas, tumores y defectos desde el nacimiento[3], por tal motivo se prohíbe o restringe su uso en algunos países.

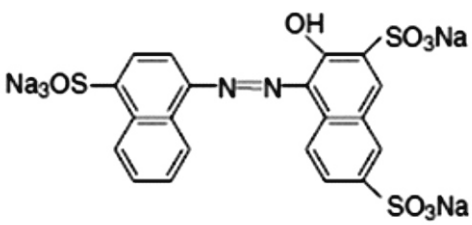

Figura 1. Estructura molecular del amaranth.

De ahí la importancia del desarrollo de nuevas metodologías que permitan su detección. Algunas de las técnicas más comunes que se emplean para su detección son la espectrofotometría[4], electroforesis capilar[5] y cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)[6], con límites de detección (LOD) de 2,15 x 10^{-8} , 4,9 x 10^{-6} y 6,6 x 10^{-5} molL^{-1}, respectivamente. Una desventaja de usar alguna de estas técnicas es su elevado costo operacional e instrumental. Las técnicas electroanalíticas como la voltamperometría de adsorción, son muy sensibles y tienen un bajo costo operacional e instrumental siendo una alternativa muy útil para la cuantificación de amaranth[7].

La cuantificación y propiedades electroquímicas del amaranth han sido estudiadas sobre diferentes tipos de electrodos: pasta de carbono[8] pasta de carbono modificado con nanotubos de carbono multicapa[9], oro modificado con nanotubos de carbono multicapa[10] y pasta de carbono modificado con fibras de Al_2O_3[11]; con límites de detección (LOD) de 5,0 x 10^{-9}, 3,5 x 10^{-9}, 6,8 x 10^{-8} , 7,5 x 10^{-10} molL^{-1}, respectivamente. Por otro lado, el uso de surfactantes puede

mejorar la señal con el aumento de amaranth sobre la superficie del electrodo, donde M. Panduranga et al., usaron bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB)[12]. Además, se puede combinar el uso de surfactantes con la Voltamperometría de adsorción (AdSV). Esta técnica se basa en una previa acumulación del analito por adsorcíon y la posterior oxidación o reducción del analito depositado realizando el barrido con alguna técnica moderna como voltamperometría de pulso diferencial (DPV) o voltamperometría de onda cuadrada (SWV). Estas dos etapas aportan la gran sensibilidad a la técnica. El analito puede acumularse en la superficie del electrodo de acuerdo a diversos mecanismos[13].

En este trabajo se investigó las propiedades electroanalíticas del amaranth sobre electrodos serigrafiados de carbono en presencia del surfactante CPB y se optimizó los parámetros (pH, C_{CPB}, E_{ads} y t_{ads}) para la cuantificación de amaranth. El método propuesto se usó en la cuantificación de amaranth en muestras reales.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

El agua usada para lavar y preparar disoluciones fue agua desionizada 18 MΩ cm de un sistema milliQ. o agua destilada calidad HPLC (Merck). Las disoluciones patrones con 1,65 $x10^{-3}$ y 1,65 $x10^{-4}$ molL-1 de amaranth fueron preparadas a partir de reactivo puro de Aldrich-Sigmad y fue preparado en agua. Las disoluciones de tampones de fosfato fueron preparadas a partir de ácido fosfórico y ajustando el pH requerido con disolución de NaOH 2,0 mol L^{-1} y diluyendo 10 veces con agua.

Instrumentos y equipos

Para el desarrollo de las medidas voltamperométricas se utilizó un analizador voltamétrico BAS CV50W y una VA Computrace Metrohm, para la adquisición de datos. La celda consta de un sistema de tres electrodos: un electrodo de trabajo (serigrafiado de carbono Dropsens DRP-154), un electrodo de referencia de Ag/AgCl/ KCl 3 mol L^{-1}, un alambre de platino como electrodo auxiliar y barra para agitación. En la preparación de los tampones se utilizó un peachímetro Orion 430 con electrodo de membrana de vidrio.

Procedimiento

En la celda electroquímica se agregó 9,0 mL de agua desionizada 18 MΩ cm y 1,0 mL de tampón; no es necesario desgasar. Se trazó el blanco. Posteriormente se agregó el amaranth entre 1,5 x 10^{-7} y 1,65 $x10^{-6}$ $molL^{-1}$ para AdSV, y 1,65 x 10^{-3} $molL^{-1}$ para voltamperometría cíclica y se trazó el respectivo voltamperograma de amaranth. En las curvas de calibrado se adicionó la misma cantidad de agua desionizada, y tampón.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Respuesta electroquímica de amaranth sobre un electrodo serigrafiado de carbono en la presencia de CPB.

La respuesta de amaranth sobre un electrodo de carbono serigrafiado de carbono es mostrado en la figura 2. Con 1,65 x 10^{-4} mol L^{-1} de amaranth curva negra y amaranth con 2,47 x 10^{-5} mol L-1 de CPB. En buffer acetato pH 2,0. Velocidad de barrido (⊢) 50 mV s^{-1}. Se observa claramente un proceso irreversible con una señal de oxidación de amaranth a 0,62 V (curva negra), cuando pequeñas cantidades de CPB son adicionadas se observa un aumento de casi un 100% de la señal sin CPB y aparece en -0,49 la reducción de la señal de oxidación haciendo una poco menos irreversible es sistema pero con un ΔE muy alto de 0,13 V que indica un sistema irreversible.

La oxidación de la señal puede ser atribuida al grupo OH el cual no se encuentra disociado a un pH de 2,0. Por otro lado, el aumento de la corriente indica que más cantidad de amaranth se está oxidando en la superficie del electrodo y esto puede ser causado por la difusión del CPB a la superficie del electrodo y al mismo tiempo ocurre una interacción por carga entre la carga positiva del CPB y las cargas negativas de los grupos sulfónicos del amaranth.

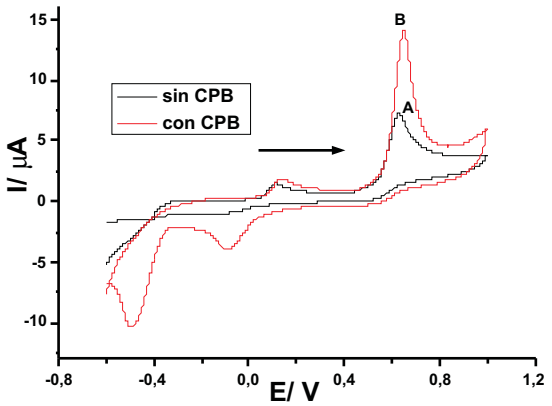

Figura 2: Voltamperogramas cíclicos de amarnth. A) sin CPB, B) con CPB; condiciones: amaranth: 1.65 x 10^{-4} molL^{-1}; CPB: 2.47 x 10^{-5} molL^{-1}; pH: 2.0; − : 100 mV s^{-1}.

La electroquímica respuesta del amaranth en presencia de CPB puede ser usada para mejorar la sensibilidad de la metolodología

Estudio en función del pH.

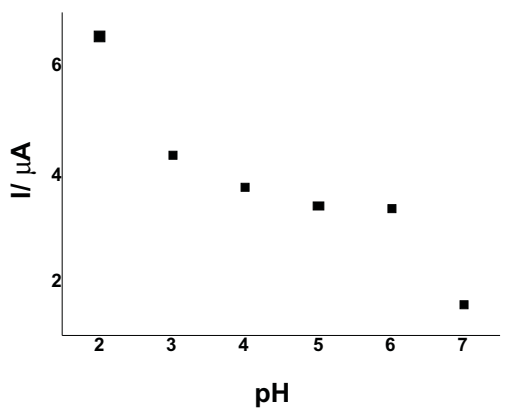

Figura 3: Efecto del pH en la corriente de pico del amaranth: 1,65x10^{-4} molL^{-1}; velocidad de barrido (−) de 50 mV s^{-1}

Uno de los parámetros más importantes es el pH de la disolución. La disociación del grupo OH del amaranth responsable de la señal de oxidación ocurre a valores de pH no tan ácidos. Este estudio se realizó por (CV) con $1{,}65 \times 10^{-4}$ molL^{-1} de amaranth, y se varió el pH de la disolución entre 2,0 y 7,0 utilizando 1 mL de tampón fosfato de concentración 0,4 mol L^{-1}. Se aplicó una velocidad de barrido ( ) de 50 mV s^{-1}. Los resultados se presentan en la figura 3. Como se muestra, la mayor corriente de pico se obtuvo a pH 2,0 y luego a pH mayores decrece rápidamente. Probablemente causado por la disociación del H^+ del grupo OH a valores de pH menos ácidos. Este valor de pH fue usado en los estudios posteriores.

Estudio en función de la concentración de surfactante (C_{CPB}).

El (CPB) cuyo nombre IUPAC es (1-hexadecylpyridinium bromide) forma micelas a concentraciones mayores de $1{,}0 \times 10^{-4}$ molL^{-1} donde se pierde interacción con agregados en interfases. A concentraciones menores no hay micelas y su interacción con agregados en solución mejora tanto por carga como por afinidad. Para este estudio se utilizó una disolución de amaranth $1{,}65 \times 10^{-5}$ molL^{-1} y se varió la concentración de surfactante entre $2{,}5 \times 10^{-6}$ y $15{,}0 \times 10^{-6}$ molL-1 (en disolución). Los voltamperogramas fueron realizados usando onda cuadrada. Las otras condiciones fueron: pH: 2,0; t_{ads} (tiempo de adsorción): 60 s; E_{ads} (potencial de acumulación): -0,10 V; amplitud del escalón: 4 mV; amplitud del pulso: 25 mV y frecuencia de 15 Hz. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4

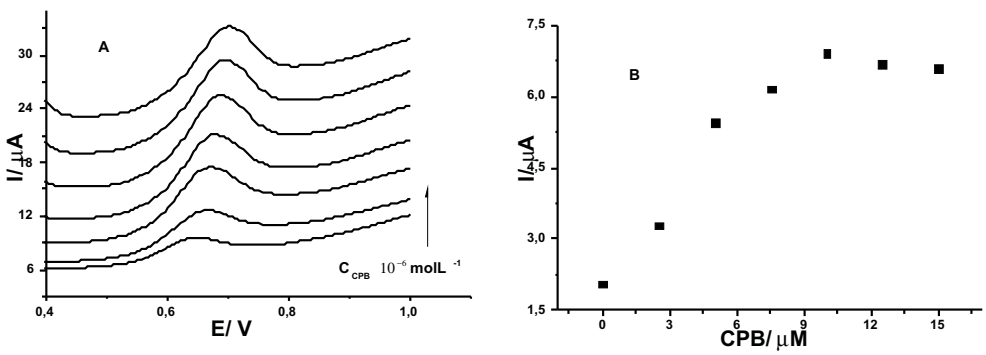

Figura 4: Efecto de la concentración de surfactante.(C_{CBP}) A) voltamperogramas, B) corriente de pico del complejo de amaranth; $1{,}65 \times 10^{-5}$ molL^{-1}; pH: 2,0; t_{ads}: 60 s; E_{ads} -0,10 V; amplitud del escalón: 4 mV; amplitud del pulso: 25 mV y frecuencia de 15 Hz.

Como muestra la figura 4B, la corriente de pico aumenta con la concentración de CPB desde $2{,}5 \times 10^{-6}$ molL^{-1} hasta $10{,}0 \times 10^{-6}$ molL^{-1} y luego se mantiene constante. Posiblemente causado por la formación de agregados de surfactantes que saturan la superficie del electrodo. Para las medidas posteriores se eligió un valor de $10{,}0 \times 10^{-6}$ molL^{-1} de CPB.

Efecto de la velocidad de barrido (U)

La figura 5 muestra el efecto de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( )^{½} sobre la corriente de pico de $1{,}65 \times 10^{-4}$ molL^{-1} de amaranth entre 5 y 100 mV s^{-1}. Los resultados muestran un incremento lineal de la corriente de pico entre 3,0 y 8,0 ( )^{½} (R= 0,97); indicando que el proceso electroquímico es controlado por difusión. A valores mayores de ( )^{½} la corriente de pico decrece indicando que la transferencia de carga no es rápida.

Estudio en función del potencial de adsorción (E_{ads}).

Este estudio se realizó utilizando una disolución de 1,65 x 10^{-6} molL^{-1} y se varió el potencial de adsorción entre 0,0 y 0,6 V mientras las otras condiciones permanecieron constantes: pH 2,0; C_{CPB} 10,0 x 10^{-6} molL^{-1}; t_{ads} 60 s; Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6. Otros parámetros iguales a figura 4.

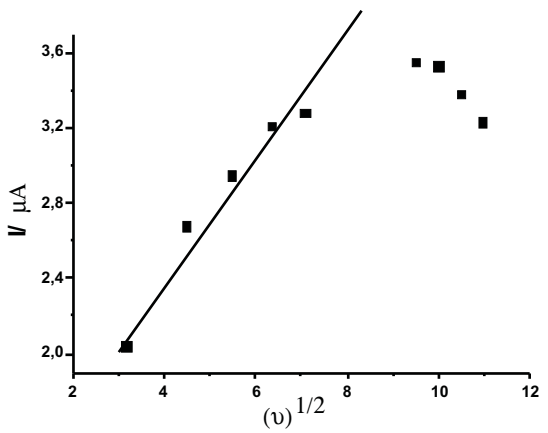

Figura 5: Efecto de la raíz de la velocidad de barrido (υ)$^{1/2}$; pH: 2.0; tads: 60 s; Eads: -0,10 V.

Como muestra la figura 6, la corriente de pico aumenta hasta un potencial de adsorción de 0,40 V, para luego decrecer bruscamente. El valor de 0,40 V fue elegido para las posteriores mediciones.

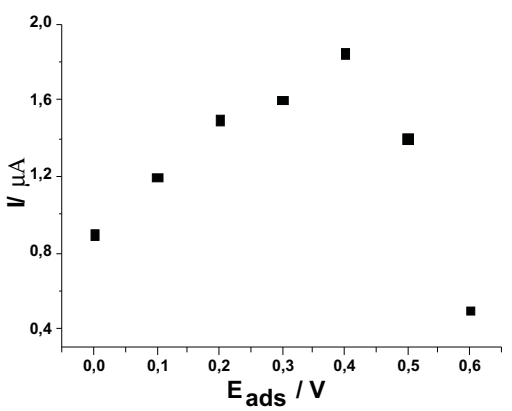

Figura 6. Efecto del potencial de adsorción (E_{ads}) en la corriente de pico de amaranth; 1,65 x 10^{-6} molL^{-1}; tads: 60 s; otros parámetros iguales a figura 4.

Estudio en función del tiempo de acumulación (tads).
Este estudio se realizó utilizando una disolución 1,65 x 10^{-6} molL^{-1} de amaranth y se varió el tiempo de adsorción entre 0,0-110 s mientras las otras condiciones permanecieron constantes: pH 2,0; C_{CPB} 10,0 x 10^{-6} molL^{-1}; E_{ads} 0,40 V; amplitud del paso: 10 mV; amplitud del pulso: 50 mV y frecuencia de 25 Hz. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 7.
Como muestra la figura 7, la corriente de pico aumenta con el t_{ads} hasta 90 s y luego decrece ligeramente, posiblemente por la saturación de la superficie del electrodo. El t_{ads} escogido fue 90s.

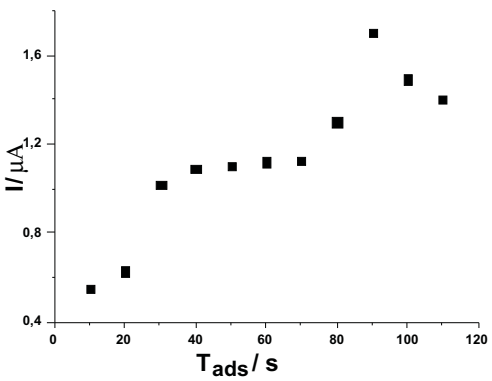

Figura 7. Efecto del tiempo del adsorción (tads) en la corriente de amaranth; 1,65 x 10^{-6} molL^{-1} pH: 2,0; C_{CPB}: 10,0 x 10^{-6} molL^{-1}; Eads 0,40 V; otros parámetros iguales a figura 4.

Parámetros de la técnica en la etapa de barrido.
Al igual que en los estudios anteriores se eligió un electrodo serigrafiado de carbono de 4 mm (figura 8), la oda cuadrada con una frecuencia de 15 Hz, un potencial del escalón de 4 mV y una amplitud del pulso de 25 mV. A otros valores diferentes se pierde la forma del pico de oxidación.

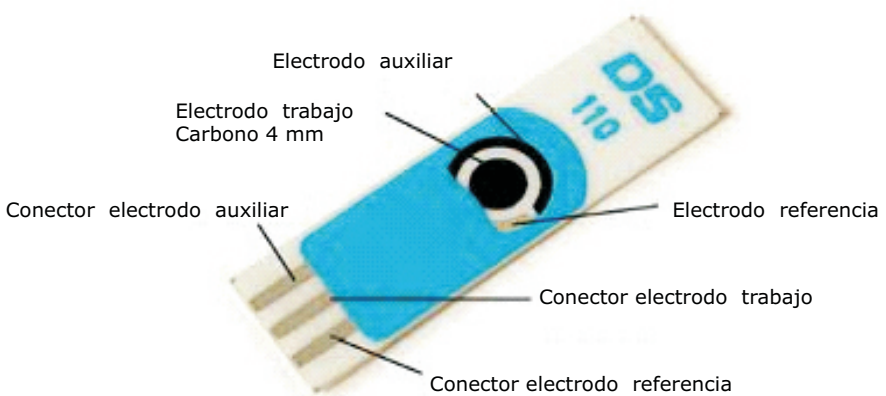

Figura 8. Esquema del electrodo serigrafiado de carbono DROPSENS.

Construcción de la curva de calibrado.

La figura 9 muestra los voltamperogramas de adsorción en función de la concentración de amaranth; fueron obtenidos en las siguientes condiciones experimentales: pH 2,0 (100 µL de tampón fosfato 0,4 mol L^{-1}); C_{CPB}: 10 x10^{-6} mol L^{-1}; t_{ads}: 90s y E_{ads}: 0,40 V.

La curva de calibrado de amaranth tiene un rango de linealidad de 0,10-2,0 x10^{-6} molL^{-1}. La precisión expresada como la desviación estándar relativa (R.S.D) fue de 1,0 % para siete medidas consecutivas de la misma muestra conteniendo 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1} de amaranth. El límite de detección (LD) según el método Millller and Miller[14] fue de 0,18 x 10^{-7} ± 0,2 molL^{-1}.

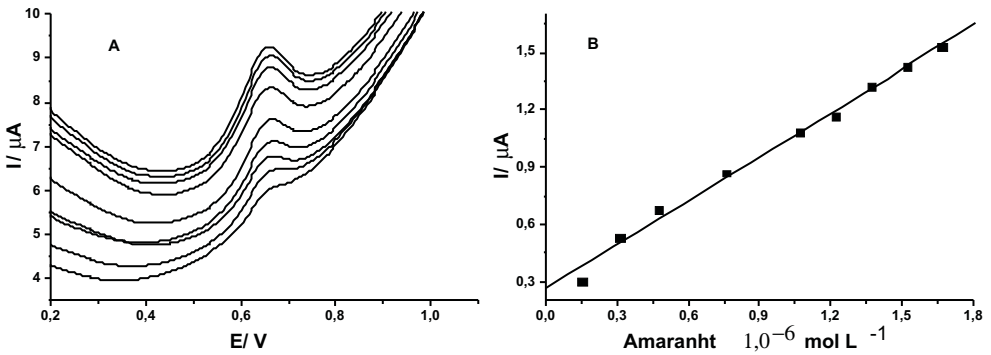

Figura 9. Voltamperogramas de adsorción A) y curva de calibrado B) de amaranth; pH: 2,0; C_{CPB}: 10,0 x10^{-6} mol L^{-1}; t_{ads}: 90s; E_{ads} 0,40 V; otros parámetros iguales a figura 4.

Validación y estudio de interferencias.

La falta de estándares certificados no permitió su validación. Por otro lado, se dopó una muestra de bebida gaseosa con 4,0 x 10^{-4} molL^{-1}de amaranth. Cuantificando por el método de adición de estándar 3,7 x 10^{-4} molL^{-1} con un error relativo de -7,5%. otros colorantes, como sudán I, sudán II y tartracina no interfieren con la señal del amaranth.

Análisis de muestras reales:

Se analizó bebidas gaseosas de colores rojo y algunas gelatinas del mismo color, pero no se encontró amaranth.

CONCLUSIONES

El método propuesto es sencillo, de bajo costo y es conveniente para determinar amaranth en matrices bebidas gaseosas y alimentos que contienen colorantes como gelatinas, etc. Otros colorantes no interfieren. La falta de estándares certificados no permite su total validación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONDECYT por el financiamiento del Proyecto Postdoctorado 3120030. A la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de la Amazonía, Colombia, por el proyecto de semillero 2014.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Gómez, V. Arancibia, C. Rojas, E. Nagles. *International Journal of electrochemical science.* 2012; 7: 7493-7502
2. A. Arango, L.F. Garcés. *Revista Lasallista de investigación.* 2009; 6(2): 32-38
3. M. Salazar-Gastélum, E. Reynoso-Soto, S. Lin, S. Perez-Sicairos, R. Félix-Navarro. *Journal of Environmental Protection.* 2013; (4) 137-143
4. N. Pourreza, S. Elhami. *Journal of the Iran chemical society*. 2009; 6(4): 784-788
5. M. Perez-Urquiza, J.L. Beltran. *Journal of Chromatography* . 2000; 898: 271-275
6. M. Maa, X. Luoa, B. Chenb, S. Su, S. Yao. *Journal of Chromatography A*, 2006; 1103: 170-176.
7. H. Abu Shawish, N. Abu Ghalwa, S. Saadeh, H. Harazeen. *Food Chemistry.* 2013; 138: 126-132
8. W. Mei L., Z. Jing, D. Ni N., Z. Xiao L., C. Zhi D. *Journal of AOAC International.* 2013; 96: 625.
9. P. Wang, X. Hu, Q. Cheng, X. Zhao, X. Fu, K. Wu. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. 2010; 58(*23*): 12112-12116
10. S. Chandran, L. A. Lonappan, D.Thomas, T. Jos, K. G. Kumar. *Food Analytical Methods*. 2014; 7: 741-746
11. Q. Han, X. Wang, Z. Yang,W. Zhu, X. Zhou, H. Jiang. *Talanta.* 2014; 123: 101-108
12. M. Panduranga, E. Niranjana, B.E. Kumara, B.S. Sherigara, K. Vasantakumar. *International Journal of electrochemical science*. 2008; 3: 588-596
13. M. G. Panelli, A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis, 1993; 5(5-6): 355-373*
14. J.C. Miller, J.N. Miller, Estadística y Quimiometría para Química Analítica, cuarte edición, ADDISON-WESLEY, 124-125, 2002.

Recibido el 13-02-2014
Aprobado el 02-06-2014

CARACTERIZACIÓN DE UNA ESPIROLACTONA SESQUITERPÉNICA α-METILÉNICA OBTENIDA DE *Ambrosia arborescens* Miller Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD BIOLÓGICA EN *Tripanosoma cruzi*

Teresa Cano de Terrones[*]

RESUMEN

Ambrosia arborescens Miller, denominada comúnmente "marco"; es una planta aromática, medicinal que se encuentra en América del Sur, mayormente en los Andes del Perú, en el Departamento de Arequipa. El estudio de los constituyentes químicos de la parte aérea de *Ambrosia arborescens* permitió obtener una espirolactona sesquiterpénica. Para su separación y aislamiento se utilizó métodos cromatográficos de columna, capa fina y cromatografía líquida de alta eficacia. La elucidación estructural se realizó a través de métodos espectroscópicos: resonancia magnética nuclear protónica (RMN-1H), del carbono-13 (RMN-13C), espectroscopía infrarroja (IR) y espectrometría de masas (EM). En la determinación de la estereoquímica y las conformaciones se empleó experimentos bidimensionales de espectroscopía: COSY (Correlation Spectroscopy), HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) y ROESY (Rotational nuclear Overhouser Effect Spectroscopy). Desde un punto de vista teórico, el análisis conformacional fue realizado a través de Mecánica Molecular empleando el programa MM2 de Hyperchem. La evaluación de la actividad antiparasitaria, in vitro, sobre *Tripanosoma cruzi*, mostró que a muy bajas concentraciones, el producto obtenido presenta actividad tripanocida.

Palabras clave: *Ambrosia arborescens* Miller, espirolactona sesquiterpénica α-metilénica, actividad tripanocida, *Tripanosoma cruzi*, elucidación estructural, cromatografía líquida de alta eficacia.

CARACTERIZATION OF A SPIRONOLACTONE SESQUITERPENE α-METILENICA FROM Ambrosia arborescens Miller AND EVALUATION OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY IN *Tripanosoma cruzi*

ABSTRACT

***Ambrosia arborescens* Miller**, commonly known as **"marco"** is a South American aromatic plant found mainly in the Department of Arequipa at the Peruvian Andes. The study of the chemical constituents of *Ambrosia arborescens,* aerial portion, allowed obtaining a spironolactone sesquiterpene. For its separation and isolation I use chromatographic methods of column, cap it dies and Chromatography liquidates of high efficiency. Structural elucidation was done with spectroscopic methods: protonic nuclear magnetic resonance,

[*] Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales, Universidad Nacional de San Agustín, Av. Independencia s/n, Arequipa, Perú, E-mail: tcanefa@gmail.com

(1H-NMR), carbon-13 (13C-NMR), infrared spectroscopy (IR) and mass spectrometry (MS). To determine stereochemistry and conformations two-dimensional spectroscopic experiments were: COSY (Correlation Spectroscopy), HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) and ROESY (Rotational nuclear Overhouser Effect Spectroscopy). From a theoretical viewpoint, conformational analysis was done using the molecular mechanics Hyperchem **MM2** program. In vitro antiparisitic activity evaluation on *Trypanosoma cruzi* showed that, at low concentrations, all products present tripanocide activity.
Key words: *Ambrosia arborescens* Miller, spironolactone sesquiterpene α-metilénica, trypanocidal activity, *Trypanosoma cruzi*, structural elucidation, chromatography.

INTRODUCCIÓN

Ambrosia arborescens Miller es una planta aromática medicinal que se encuentra en América del Sur mayormente en los Andes del Perú; se le conoce con los nombres de "marco", "marko", "markhu", "marcju", "marcu" "marcco", "maleo", "ajenjo", "altamisa", "artemisia", "amargo", "qantin", "jatin". [1]

Es un arbusto de 1,5 a 3 m de altura, rústico verde y poco lignificado, densamente cubierto de pubescencia sedosa plateada. Hojas alternas pinantisectas lanceoladas de 10 a 24 cm de largo por 7 a 20 cm de ancho; haz glabescentre, envés densamente albescentre, inflorescencias en densas panojas de color amarillo de 15 a 30 cm de longitud, racimos de capítulos unisexuales monoicos. Fruto: aquenio de forma ovoidea, rodeado por cuatro prominencias en punta, mide 3 mm altura y 6 mm de diámetro. Se le encuentra bajo la forma de matorrales en los bordes de los caminos, cerca de las riberas de los ríos y fuentes de agua, bordeando cultivos, huertos y canales de regadío. Se adapta a diferentes tipos de suelos, soporta helada y sequías, crece desde los 2000 hasta 3500 m de altitud. [2] Se le encuentra en el departamento de Arequipa en la Campiña aledaña a la ciudad: Characato, Chiguata, etc; crece en los bordes de los campos, condición natural que precisamente origina que comúnmente se le denomine "marco".

Los cronistas españoles hacen referencia a este recurso señalando que los aborígenes siempre la llevaban consigo dándole muchas aplicaciones para la cura de sus males. La utilizaban para embalsamar cadáveres.[3]

Usaban las hojas soasadas en cocimiento o ungüento graso como antiinflamatorio y antirreumático, en el tratamiento de calambres y aire, el jugo de las ramas para el tratamiento de las hemorroides, para dolores de estómago, para desinflamar los pies para el arrebato y como antiséptico. En los pueblos y caseríos aledaños a la sierra del Perú toda la planta es utilizada (hojas, tallos, raíces, semillas y flores), para el alivio de numerosas enfermedades. Se le utiliza como antitusígeno, antidiarreico y carminativo, para curar la tos bronquitis y asma; además, para preparar insecticidas, fumigaciones o sahumerios. Sus hojas secas y molidas se dejan macerar en agua para usarlas como insecticida.[3]

En la región Arequipa y en otras regiones del Perú se ha encontrado otras especies del género *Ambrosia*, cuyos estudios etnobotánicos las reportan como medicinales: *Ambrosia fruticosa* Philippi, *Ambrosia* sp., *Ambrosia peruviana* Willd. [1,3]

En esta la región Arequipa, encontramos una gran diversidad de especies vegetales nativas silvestres, ricas en metabolitos secundarios de gran potencial económico dado que dichos recursos podrían aplicarse en la industria alimentaria y farmacéutica.

La mayoría de estas especies son plantas aromáticas y medicinales poco estudiadas en nuestro medio., son consideradas como hierbas malas y por lo tanto, el cultivo de la mayoría de ellas, no se ha sistematizado.

PARTE EXPERIMENTAL

Se colectó 30 kg de partes aéreas de *Ambrosia arborescens* Miller en el distrito de Chiguata provincia de Arequipa departamento de Arequipa; el lugar de muestreo está situado a 2972 m sobre el nivel del mar a 16º23'58.9" de latitud Sur y 71º23'29.3" de latitud Oeste.

Extracción [4]

Se pesó 750 g de hojas seleccionadas secas y molidas previamente estabilizadas; se procedió a una extracción secuencial continua con Soxleth utilizando éter de petróleo, acetato de etilo, etanol, obteniéndose respectivamente 4 fracciones. Los extractos obtenidos fueron concentrados a presión reducida en un rotavapor.

Aislamiento y purificación [4,5]

Para el aislamiento y purificación se utilizó métodos de cromatografía en capa fina, cromatografía en columna, cromatografía líquida de alta eficacia y cristalización. Se trabajó con el extracto de acetato de etilo (mediana polaridad) con la finalidad de aislar y purificar productos medianamente polares de *Ambrosia arborescens* Miller.

El producto obtenido fue purificado por cromatografía en columna gravitatoria y de mediana presión. Se procedió a técnicas de cristalización para conseguir mayor grado de pureza. Para evaluar la pureza se recurrió a la cromatografía en capa fina (CCF o TLC). La determinación cuantitativa de la pureza se realizó con cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). El extracto crudo de acetato de etilo se impregnó con silicagel para formar una cabeza de columna cromatográfica, lo que se colocó sobre una columna de silicagel 60, previamente empacada. Como fase móvil se empleó un sistema de solventes de polaridad creciente, partiendo de éter de petróleo, luego mezclas de éter de petróleo: acetato de etilo en proporciones de 9:1, 8:2, 7:3, etc., hasta llegar al 100% de acetato de etilo. Por cada sistema se utilizó 100 mL de solventes. Los eluatos fueron recibidos en lotes de 25 tubos de ensayo.

Como resultado de estos procesos se obtuvo un producto sólido blanco al que se denominó Marco-1.

Caracterización estructural [4,6,7]

El producto purificado, fue estudiado a través de métodos espectroscópicos: Resonancia magnética nuclear protónica (RMN-1H), del carbono-13 (RMN-13C), espectrometría de masas (EM) y espectroscopía infrarroja (IR). Para establecer la estereoquímica se empleó técnicas espectroscópicas bidimensionales (COSY, ROESY, HMQC y HMBC).

Análisis conformacional [8]

Este trabajo fue apoyado con estudios teóricos de Mecánica Molecular usando el programa Hyperchem.

Evaluación de actividad biológica

Se realizó ensayo "in vitro" de inhibición del crecimiento de epimastigotes de cultivo. El compuesto obtenido se utilizó como posible inhibidor del crecimiento de parásitos.[9,10,11]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha obtenido un producto puro blanco cristalino con las siguientes características físicas: Punto de fusión: 214-216ºC; muestra un Rf= 0,690 (4:1:3:2 acetato de etilo: éter etílico: etanol: metanol); insoluble en agua, soluble en alcohol a altas temperaturas, de sabor amargo.

El espectro de masas (EM) (figura 1), muestra un ion molecular, M^+ 280,1490 y un fragmento a m/z 262,1393 que correspondería a la pérdida de una molécula de agua (M^+-H_2O), lo que nos indica la presencia de un grupo hidroxilo. Un fragmento de masa m/z 247,1091 que correspondería a la pérdida consecutiva de agua y un grupo metilo (M^+-H_2O-CH3). También

se ve un fragmento m/z 237,1178 característico de la pérdida de un ion acilio ($CH_3C\Xi O^+$). Esto es indicativo que un grupo metilo está unido al carbono portador de la función oxigenada (hidroxilo). El pico base m/z 125,035 corresponde a al fragmento $C_6H_{11}O_2$.

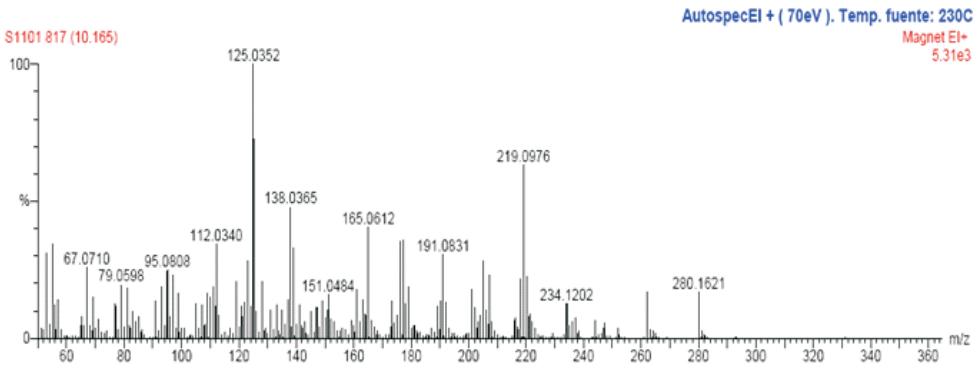

Figura 1. Espectro de masas de Marco-1

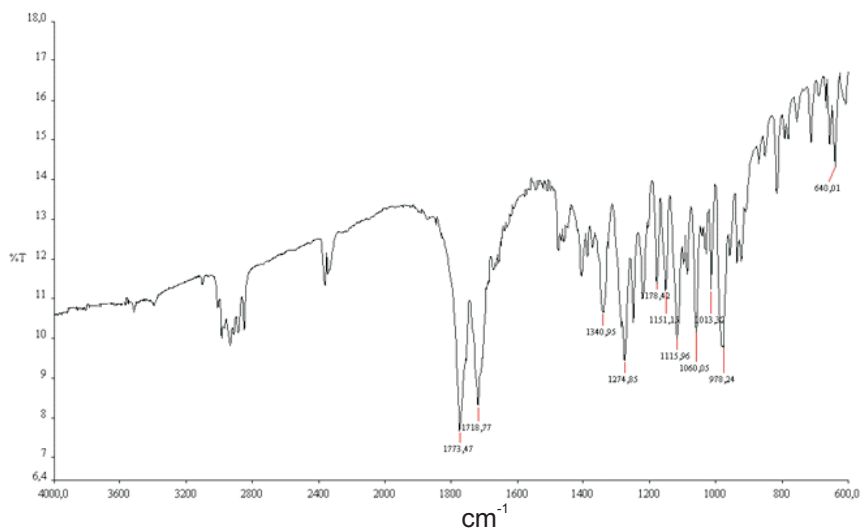

Figura 2. Espectro infrarrojo de Marco-1

En el espectro infrarrojo (figura 2) se observa claramente la presencia de 2 grupos carbonilo de la γ-lactona α-metilénica a1773 cm^{-1} y a 1718 cm^{-1}, el carbonilo de la espirolactona.
Junto con lo anterior, el análisis del espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN-1H), nos reafirma que estamos en presencia de una lactona sesquiterpénica α-metilénica[12] (figura 5).

Cuando comparamos los datos espectroscópicos de RMN-1H con productos aislados de plantas del género Ambrosia, tales como: Psilostachina A I, Canambrina II y Cordilina III, (figura 3) se puede observar la similitud de los desplazamientos químicos como se puede observar en la tabla 1. [12,13]

Psilostachiina A, **I** Canambrina, **II** Cordilina, **III**

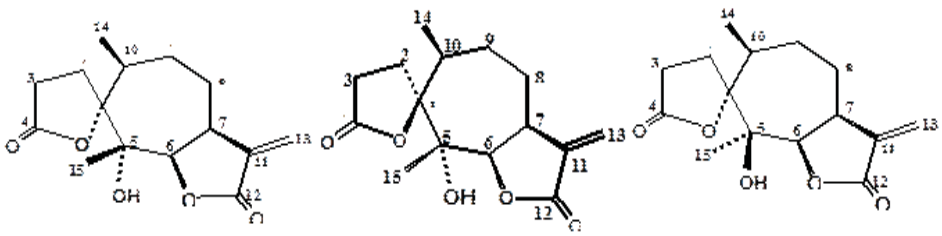

Figura 3. Estructuras de espirolactonas

Tabla 1. Comparación de los desplazamientos químicos en RMN -1H.

COMPUESTO	H15	H14	H6	H7	H13	P.F.,ºC
I	1,23s	1,05d	4,98d	3,4m	5,53d 6,29d	215
II	1,28s	1,20d	4,73d	–	5,58d 6,28d	209-210
III	1,27s	1,19d	4,71d	3,33m	5,75d 6,29d	210-211
Producto obtenido	1,32s	1,03d	4,67d	3,45m	5,52d 6,27d	214-216

De los valores comparativos de desplazamiento químico de los protones más representativos: H6, H7, los protones metilénicos H13 y los protones de los grupos metilos H14 y H15, podemos hacer las asignaciones en el espectro de RMN-1H planteando como hipótesis de que se trata de un esqueleto con dos lactonas; una espirolactona y una α-metilén-γ-butirolactona cis-fusionada, con un grupo hidroxilo y dos grupos metilos. Por tanto, quedaría por definir la estereoquímica de los centros quirales C1, C5, C6 y C7 y C10 como se muestra en las figuras 4 y 5.

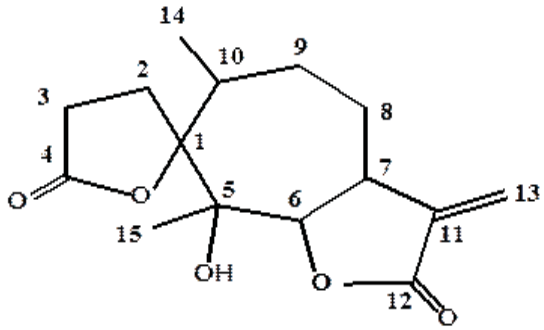

Figura 4. Esqueleto con dos lactonas; una espirolactona y una α-metilen-γ-butirolactona cis-fusionada, con un grupo hidroxilo y dos grupos metilos.

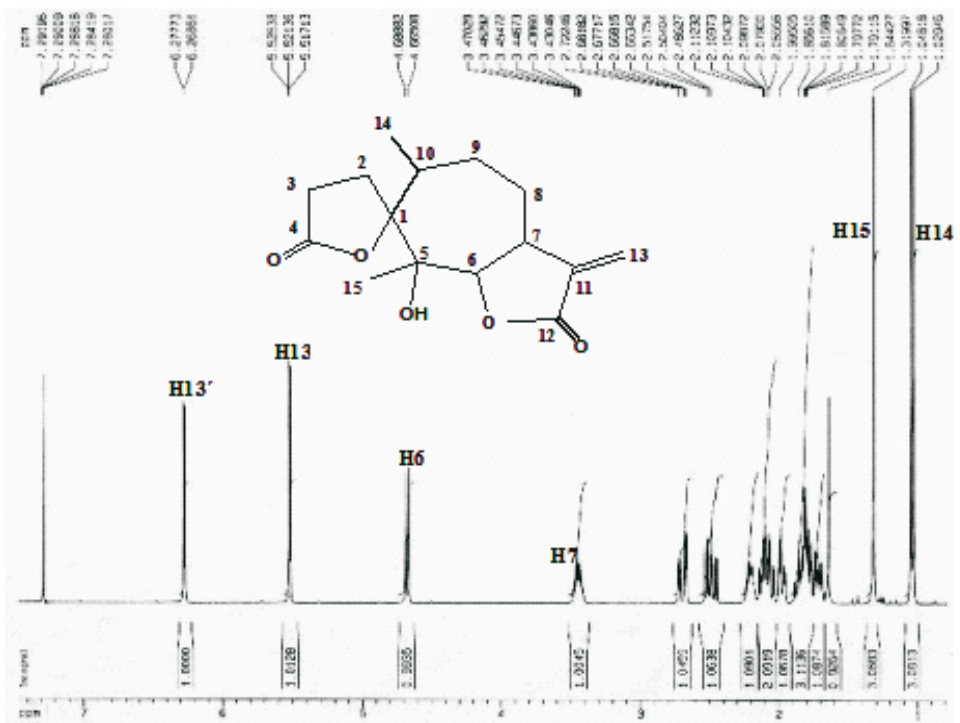

Figura 5. Espectro de resonancia magnética nuclear protónica del producto obtenido.

El espectro de resonancia magnética nuclear del carbono-13 (RMN-13C) muestra 15 carbonos (figura 6), entre los cuales destacan dos carbonos carbonílicos en 169,97 y 169,31 ppm. Dos carbonos sp^2 característicos de un metileno exocíclico a 138,81 y 120,78 ppm, respectivamente. Además, dos carbonos gemínales a funciones oxigenadas en 90,25 y 85,53 ppm.

Los desplazamientos químicos de los carbonos observados en el espectro son consistentes con la hipótesis planteada anteriormente y que señala la presencia de un sesquiterpeno con dos lactonas. Por otra parte, nos aporta evidencias de que el alcohol es terciario.

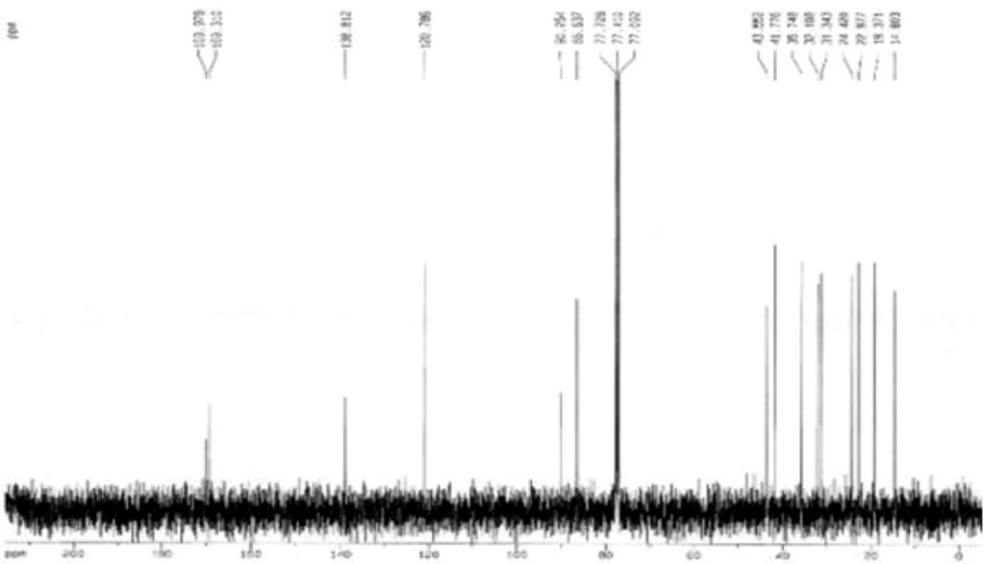

Figura 6. Espectro resonancia magnética nuclear de carbono-13 de Marco-1

Los valores de desplazamientos químicos y sus respectivas asignaciones se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de carbono-13 para Marco-1

	Desplazamientos químicos, ppm	**Tipo de carbono**	**Asignación**
1	169,978	Carbonilo	C4
2	169,310	Carbonilo	C12
3	138,812	Cuaternario	C11
4	120,786	CH2	C13
5	90,254	Cuaternario	C1
6	86,637	CH	C6
7	43,552	Cuaternario	C5
8	41,776	CH	C7
9	35,748	CH	C10
10	32,108	CH2	C3
11	31,343	CH2	C9
12	24,420	CH2	C2
13	22,977	CH2	C8
14	19,371	CH3	C15
15	14,803	CH3	C14

Para determinar la estereoquímica de los centros quirales del producto obtenido, se analiza el espectro bidimensional COSY (Correlation Spectrsocopy) para detectar las correlaciones de los protones syn-orientados.

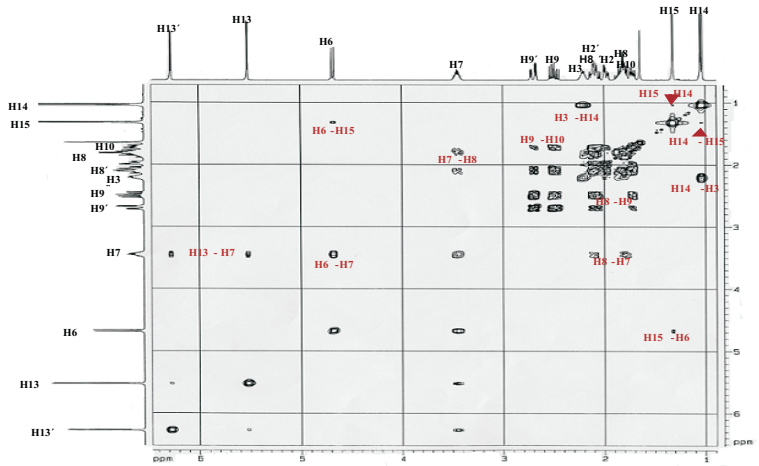

Figura 7. Espectro COSY de Marco-1

El espectro COSY, (figura 7) nos muestra el acoplamiento entre los protones H_6-H_7 lo que significa claramente que se trata de una lactona cis-fusionada. La interacción entre H_3-H_{14} nos da indicación que la espirolactona tiene una configuración alfa. Es decir, el oxígeno lactónico tendría una disposición anti con el metilo sobre C_{10} (H_{14}). Por otra parte, la interacción H_6-H_{15} (C_5Me) indica una syn orientación entre ambos. Este hecho es de particular importancia ya que descarta el hecho de que Marco-1 pudiera tener la estructura de Psilostachiina A y Canambrina, puesto que ambas tienen una disposición anti entre H6 y H15. Por otra parte, la correlación, aunque débil, H14 y H15, descarta la estructura de Cordilina. El acoplamiento pequeño entre estos protones correspondientes a los dos metilos, se puede explicar por la distancia entre ellos o, a que pudieran estar ecuatoriales, al menos uno de ellos.

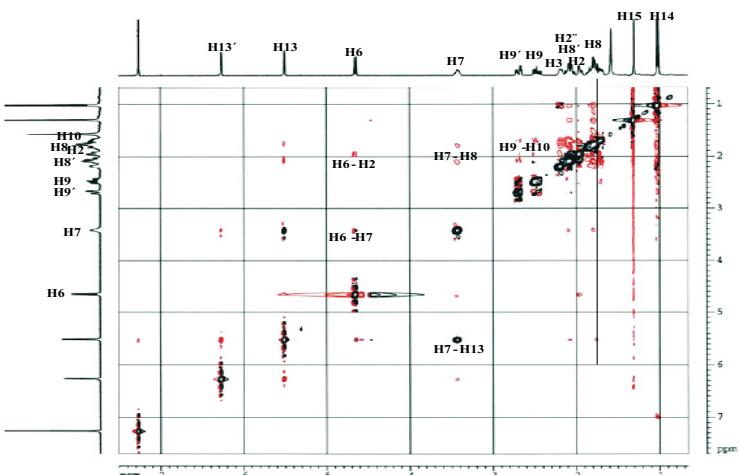

Figura 8. Espectro ROESY

El espectro ROESY, (figura 8) (Rotational nuclear Overhauser Effect Spectroscopy), técnica que muestra los protones que están próximos en el espacio pero no cercanamente unidos a través de enlaces químicos.
El espectro ROESY es concordante con el espectro COSY. Se puede destacar que también se pueden ver las interacciones de los protones H6-H7 que confirman la fusión cis de la lactona α-metilénica. Se debe resaltar que en el ROESY se observa la proximidad de H2, de la espirolactona, con el protón H6 del cierre lactónico, lo cual no era detectado en el espectro COSY. Esto confirma que la espirolactona tiene su oxígeno dispuesto anti respecto a H6.
En resumen, los espectros bidimensionales nos indican que los protones H6, H7, H14 y H15 están syn orientados. Por tanto, si asumimos que biogenéticamente H14 debería tener una orientación beta.
Las interacciones observadas en el experimento ROESY se pueden resumir en la siguiente figura 9:

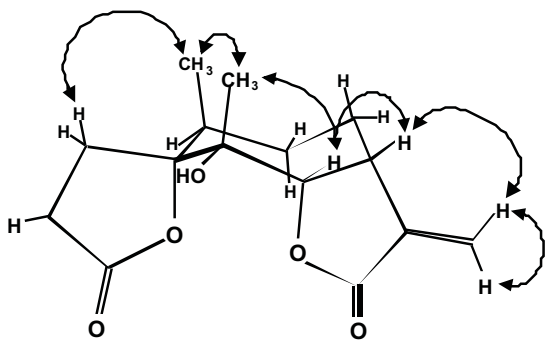

Figura 9. Experimento ROESY de Marco-1

Junto con establecer la estereoquímica de todos los centros quirales de la molécula, se puede observar que en solución, Marco-1, adopta una conformación CT (chair-twist chair).
Los datos espectroscópicos analizados nos permiten proponer para Marco-1 una estructura de sesquiterpeno con dos lactonas, una espirolactona y una α-metilén-γ-butirolactona cis-fusionada en alfa, cuya estructura se presenta a continuación (figura 10).

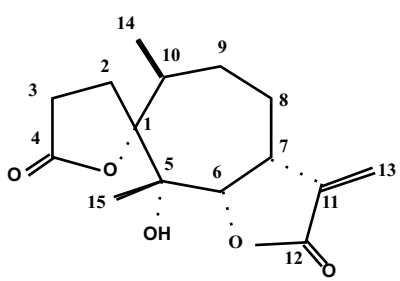

Figura 10. Estructura del producto obtenido

Basándonos en los antecedentes bibliográficos, es una molécula nueva. Por tanto, proponemos para esta molécula el nombre de "Ambrosina A", (1R, 5S, 6αR, 7αS, 10S)-5hidroxi-5,10-dimetil-11-metilén-1-oxospiro- [4,6]-undecan-4-oxa-6,12-olida.

Análisis conformacional

Para establecer la conformación de las lactonas sesquiterpénicas, se usó la mecánica molecular, técnica que basándose en la mecánica clásica, trata de evaluar el contenido energético y la disposición espacial de las moléculas orgánicas.

El análisis conformacional fue realizado a través de mecánica molecular empleando el programa MM2 de Hyperchem[8]. Los cálculos de las superficies de potencial representan al movimiento de los enlaces C1-C5-C6 y C8-C9-C10 del anillo B de la molécula ya que, los demás enlaces no presentan movilidad conformacional.

Estos cálculos muestran que el producto obtenido puede presentar cuatro conformaciones: CC: 38,38 kcal/mol, CT: 43,61 kcal/mol, TT: 47,50 kcal/mol, TT: 49,97 kcal/mol.

La conformación estable presenta menor energía (figura 11).

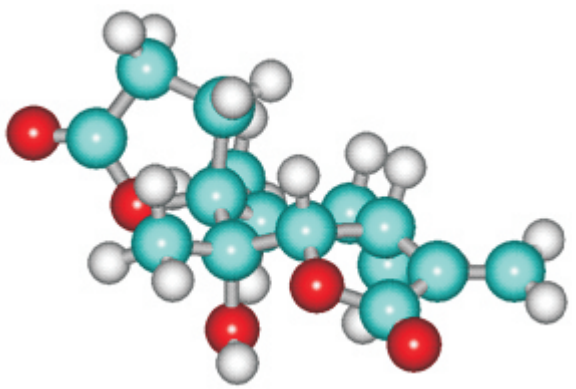

Figura 11. Energía conformacional, 38,38 kcal/mol.

Evaluación de la actividad biológica

Para evaluar la actividad tripanocida de los productos se realizó ensayo *in vitro* de inhibición del crecimiento de epimastigotes de cultivo. Los compuestos obtenidos se utilizaron como posibles inhibidores del crecimiento de parásitos. Los epimastigotes de la cepa Tulahuén, stock Tul 2, fueron cultivados en presencia de diferentes concentraciones de las drogas. La inhibición del crecimiento parasitario en relación a los controles fue evaluado. Los resultados obtenidos indicaron que los productos aislados tienen actividad tripanocida, lo que se reporta en la tabla 3.

Tabla 3. Actividad tripanocida de los productos obtenidos de *Ambrosia arborescens.*

Producto obtenido	10 microg/ml	Etanol caliente (Mala)

CONCLUSIONES

- Mediante los estudios químicos espectroscópicos y conformacionales se ha podido establecer que el producto obtenido es una estructura nueva al que le corresponde el nombre IUPAC de (1R, 5S, 6αR, 7αS, 10S)-5-hidroxi-5,10-dimetil-11-metilén-1-oxospiro-[4,6]-undecan-4-oxa-6,12-olida. La estructura que se ha determinado corresponde a una lactona sesquiterpénica con dos anillos lactónicos. Un anillo espirolactónico y otro α-metilén-γ-butirolactona.
- El estudio teórico a través de mecánica molecular muestra que "Ambrosina A" puede presentar cuatro conformaciones posibles centradas en el anillo cicloheptánico: CC, CT, TT y TT, siendo la conformación más estable CC, cuya energía conformacional es de 38.38 kcal/mol.
- Los experimentos *in vitro* de la actividad tripanocida mostraron a bajas concentraciones. El producto obtenido presenta una actividad importante**.**

AGRADECIMIENTO

Agradezco al equipo de investigación del Proyecto "CHAGASPACE ", de la Universidad Católica del Norte, Antofagasta-Chile.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rodríguez, M. "Estudio de la Biodiversidad Cuenca del Cotahuasi", Editorial AEDES, La Unión-Arequipa, 1998
2. Sotta, N. Plantas Aromáticas y Medicinales de la Región Arequipa. Editorial Akuarella. Arequipa-Perú 2000
3. Palacios, J. Plantas Medicinales Nativas del Perú. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Ed. CONCYTEC. Lima – Perú. 1997
4. Cano, Teresa; Extracción, separación, caracterización y evaluación de la actividad tripanocida de los metabolitos secundarios obtenidos de *Ambrosia arborescens* Miller; (Tesis de Doctorado) UNSA – Arequipa Perú 2005
5. Golsby, G. y Burke, A. Sesquiterpenlactonas y sesquiterpenodiol de Ambrosia peruviana de Jamaica. *Phytochemistry*. 1987; 26 (4): 1059-1063
6. Hesse, M.; Meier, H. and Zeeh, B. Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica, Editorial Síntesis, Madrid–España, 2005
7. Martínez, A. Sesquiterpenlactonas. Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia, 2002.
8. Hyperchem Release 7 Tools for Molecular Modeling, USA, 2002.
9. Fichera, L.; Esteva, M.; Wimmer, Z.; Rodríguez, JB.; and Gros, E. Effects of juvenile hormone analogues (JHA) on the development of Tripanosoma cruzi. Zeitschrift fur Naturforsh, *Journal of biosciences,* 1995; 50 (7): 578-580
10. Otoguro, K.; Iwatsuki, M.; Ishiyama, A.; Namatame, M.; Nishihara-Tukashima, A.;Kiyohara, H.; Hashimoto, T.; Asakawa, Y.; Omura, S. and Yamada , H. In vitro antitrypanosomal activity of plant terpenes against Trypanosoma brucei. *Fitoterapia.* 2011;72 (4): 2024-2030
11. Araya, J.; Neira, I.; da Silva, S.; Mortara R.; Manque P.; Cordero E.; Sagua H.; Loyola A.; Bórquez J.; Morales G.; Gonzáles J. Diterpenoids from Azorella compacta (Umbelliferae) Active on Trypanosoma cruzi. *Mem Inst Oswaldo Cruz*.2003;98 (3): 413-418
12. Herz, W.; Rau, D. and Anderson, D. Sesquiterpene Lactonas of Ambrosia cordifolia. *Phytochemistry,* 1973; 12 (6): 1415-1420
13. Romo de Vivar A. Productos Naturales de la Flora Mexicana , Editorial LIMUSA, Mexico,1985

Recibido el 11-02-2014
Aprobado el 07-06-2014

UTILIZACIÓN DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL: MÉTODO SEMIEMPÍRICO PM3, PARA ELUCIDAR LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO BIS (1,5- DIFENIL-1,2, 4-TRIAZOL-3-TIONATO) PLOMO (II) (*Pb(DTT)$_2$*).

Jorge R. Angulo-Cornejo[a*]; Carlo F. Tovar

RESUMEN

El estudio teórico por el método semiempírico PM3 ha sido utilizado para predecir la estructura más probable del Bis (1,5- difenil-1,2, 4-triazol-3-tionato) plomo (II) (*Pb(DTT)$_2$*), a través de la aplicación del Principio Máxima dureza de Pearson.

Se propuso tres posibles estructuras las cuales son reportadas por Angulo y colaboradores[1], sobre la base de datos experimentales. Concluyendo luego del análisis de los cálculos teóricos que la estructura más probable es la Ψ *bipiramide trigonal* en el que el plomo se coordina con dos ligando a través del azufre y el nitrógeno hidrazínico, coincidiendo con lo encontrado experimentalmente.

Palabras clave: Método semiempírico PM3, principio de máxima dureza, plomo (II), complejo, triazol, tionato.

USING COMPUTATIONAL CHEMISTRY: SEMIEMPIRICAL Pm3 METHOD, TO ELUCIDATE THE STRUCTURE OF BIS (1,5-DIPHENYL-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONATE) LEAD(II) *(Pb(DTT)$_2$)*.

ABSTRACT

This theoretical study at the level PM3, has been to predict the more stable structure of bis (1,5-diphenyl-1,2,4-triazole-3-thionate) lead (II) (*Pb(DTT)$_2$*), through the application of the Pearson's Principle Maximum Hardness (PMH).

Proposed three possible structures which are reported by Angulo et al[1], to the based on experimental data. Determined that the structure presented greater hardness and thermodynamics stability is when lead atom is coordinated with the sulfur atom and the hydrazine nitrogen, in Ψ *bipiramide trigonal* structure, coinciding this with the experimental data.

Key words: Semiempirical method PM3, principle maximum hardness, lead (II), complex, triazole, thionate.

INTRODUCCIÓN

Una de las tareas de la química computacional es la determinación de estructuras y propiedades moleculares mediante el uso de mecánica molecular, métodos semiempíricos y teorías de orbitales moleculares "a primeros principios" (ab initio)[2]

[a*] Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ciudad Universitaria, Av. Venezuela s/n Pab. B, Lima 100, Perú. joracperu@yahoo.es

La gran dificultad para realizar cálculos más exactos como el método ab initio y DFT (Teoría del funcional de densidad) para el estudio de moléculas de mayor tamaño han sido los métodos aproximados llamados semiempíricos, esto debido a las restricciones tecnológicas existentes[3].
Entre los métodos semiempíricos desarrollados se encuentra el método PM3 (Parameterized Model number 3)[4] . Este método surgió por la reparametrización del método AM1 (Modelo Austin 1, llamado así por la Universidad de Texas en Austin), y está parametrado para los elementos: H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Zn, Cd, Hg[5].
El método PM3 toma la energía de valencia molecular υ_{val}, que incluye la repulsión internuclear, como la suma de la energía puramente electrónica $E_{el,val}$, más la energía de la repulsión core-core V_{cc}:

$$U_{val} = E_{el,val} + V_{cc}$$

Los métodos tipo Dewar (MINDO, AM1, PM3) tratan a la molécula como una colección de electrones de valencia y centros atómicos, donde cada centro (*core)* consiste de un átomo y sus electrones internos. La aproximación más simple se puede escribir de la siguiente forma:

$$V_{cc} = \sum_{B>A} \sum_{A} [C_A C_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle + f_{AB}]$$

Donde $C_A C_B$ son las cargas del *core* A y B, además ($S_A S_A \mid S_B S_B$) es la integral de repulsión electrónica que involucra los orbitales de valencia s de los átomos A y B; el último término f_{AB} corresponde a un valor que varía según el método y que concuerda con los datos experimentales.
El cálculo de la entalpía para los métodos tipo Dewar, entre ellos el PM3, se obtienen mediante:

$$\Delta H^0_{f,298,M(g)} = N_A U_{el,val,M} - N_A \sum_i E_{Val,A} + \sum_i \Delta H^0{}_{f,298,A(g)}$$

Donde $\Delta H^0_{f,298,M(g)}$ y $U_{el,val,M}$ son valores experimentales que se toma de tablas termodinámicas[6]. Para mayor información sobre el formalismo del método semiempírico PM3 consultar las siguientes bibliografías[7,8].
R. G Parr y W. Yang[9] introdujeron conceptos químicos cualitativos que correlacionan la electronegatividad y dureza por medio de la teoría del funcional de densidad. El concepto de electronegatividad fue introducido primero por Pauling[10] y la idea de dureza la propuso Pearson[11] en el contexto de la teoría de ácidos y bases duras(os) y blandas(os) (HSAB).
La dureza puede ser considerada como una medida de la resistencia a la transferencia de carga. Variar el número de electrones en un sistema duro tiene un costo energético y por tanto este sistema tendrá poca tendencia a dar o aceptar electrones.

La definición operacional de la dureza ha sido obtenida[12] por una aproximación diferencial finita propuesta en la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{I-A}{2} \simeq \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2}$$

Asumiendo la validez del Teorema de Koopmma's[13]:

$$-\varepsilon_{HOMO} = I \quad -\varepsilon_{LUMO} = A$$

Donde $^{\varepsilon}HOMO$ es la energía del orbital molecular ocupado más alto y $^{\varepsilon}LUMO$ es la energía del orbital molecular desocupado más bajo.
La presencia de una buena separación del HOMO y LUMO en las moléculas ha sido asociada con una estabilidad estructural y cinética[14], mientras que cuando la diferencia de energía HOMO-LUMO es pequeña es de esperar que el sistema sea poco estable y altamente reactivo[15]. Pearson postuló que las moléculas que tienen una separación entre HOMO y LUMO grande tienden a ser por regla natural lo más duras posibles e incrementan su estabilidad[16].

Detalles computacionales
Se ha determinado la dureza (η), la energía HOMO, energía LUMO, energía total del sistema a 0 K y a 298 K y el calor de formación, de las geometrías optimizadas de cada una de las tres posibles estructuras de la figura 1. Los estudios computacionales fueron realizados por medio de cálculos semiempíricos a nivel PM3 que se incluyen en el paquete de programas Hyperchem 8.0 Profesional[17], implementado en una computadora personal Intel (R) Atom N450 1.66Ghz, 1Gb de RAM.

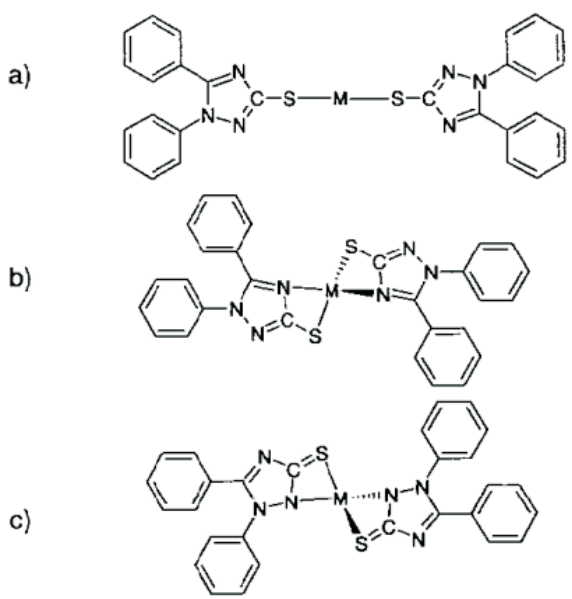

Figura 1. Las tres posibilidades de coordinación del ligando al metal

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales[1] indican que el complejo de plomo (II) tiene una estereoquímica 1:2 (metal: ligando).

El espectro IR del ligando muestra las bandas de absorción a 1250 y 2507 cm^{-1} que corresponde a la tensión *v* (*C= S*) y *v* (S-H); asimismo, se puede notar un hombro ancho que corresponde a la señal del grupo NH a 3250 cm^{-1}, lo que demuestra la coexistencia de dos formas tautoméricas con intercambio rápido del protón. En el espectro IR del complejo de plomo, se puede distinguir la desaparición de la señal del grupo NH y el grupo SH. En cambio la señal del C=S se observa desplazado ligeramente a 1237 cm^{-1}, confirmando de esta manera la coordinación del plomo con el ligando a través de los átomos de S y del nitrógeno hidrazínico que se desprotona. En la figura 2, en el rango entre 3071 y 2729 cm^{-1} del espectro del ligando se observa una serie de bandas de absorción de estiramiento que corresponde a C_{Ph}-H[18,19,20,21] debido a la resonancia de los enlaces conjugados dentro del anillo aromático y el anillo heterocíclico. En el espectro del complejo de plomo (II), sólo se observa una señal definida a 3068 cm^{-1} debido a que la formación del nuevo enlace entre el plomo y los átomos dadores S y N que genera un anillo quelato de cuatro miembros provoca la desaparición de la resonancia entre los enlaces conjugados y el anillo triazol.

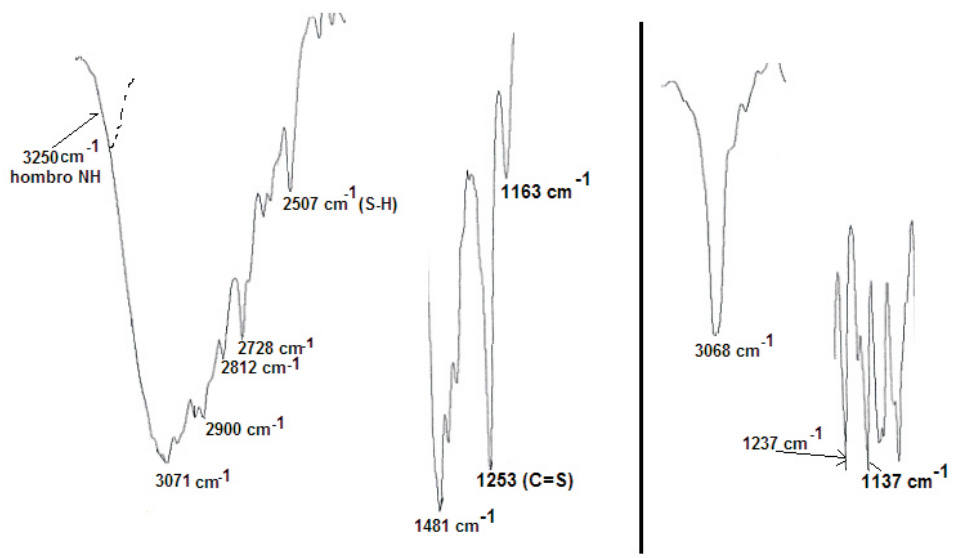

Figura 2. Espectro IR del ligando (izquierda) y del complejo de plomo (derecha)

En los espectros de *RMN-H*[1] a diferentes temperaturas (-70°C - 60°C) en $CDCl_3$ del ligando, se observa la presencia de dos formas tautoméricas. Se observa por ejemplo a 60°C, la señal del protón NH a 12.45 ppm y mientras que el protón CSH es detectado a 1.55 ppm.

En el complejo de plomo no se observa la señal correspondiente al grupo S-H, ni la señal del protón N-H. Tomando en cuenta esto se puede deducir que el ligando debe haberse coordinado al metal a través del grupo C-S y el átomo de nitrógeno hidrazínico con pérdida del protón. (figura 3)

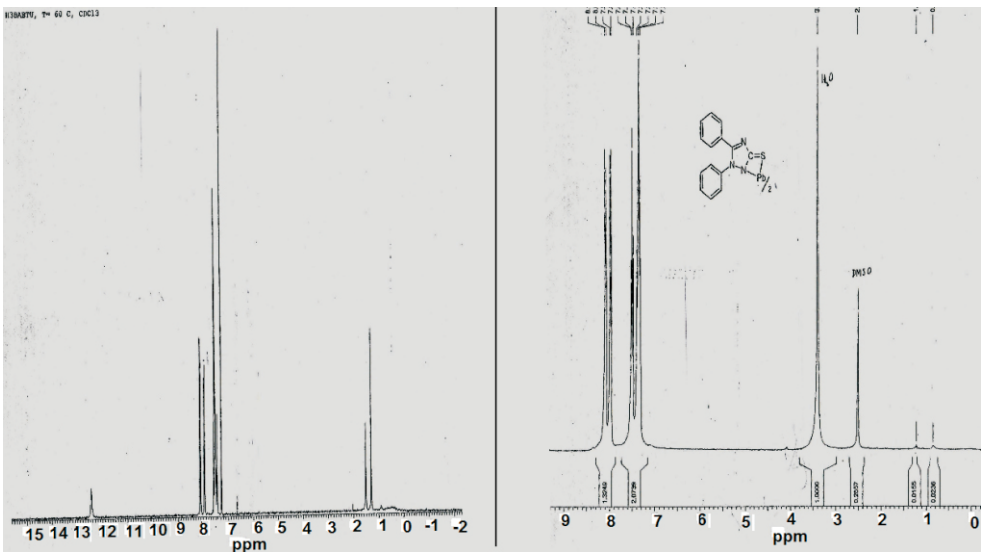

Figura 3. Espectros RMN-H[1] del ligando a 60°C (izquierda) y del complejo de plomo (derecha)

En el espectro $C^{13}(H^1)$ se nota un desplazamiento a campo bajo del grupo C=N (de 149,7 a 158,6 ppm) típico de estructuras en donde el grupo C=N no está en conjugación con otros dobles enlaces. La transición del grupo C=S se desplaza a campo alto (de 166,4 a 161,7 ppm), ganando cierta protección debido a que la densidad electrónica, en ausencia de la capacidad de resonancia, se concentra en los átomos de N-C-S y Pb consolidándose el enlace C=S. Por otra parte, las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos no han sufrido un desplazamiento importante. La señal del hidrógeno amínico NH en el ligando (14,32 ppm) no es observada en el complejo de plomo (II), lo que corrobora que se produjo la desprotonación del grupo NH hidrazínico.

Estudio computacional

Se ha estudiado a nivel computacional por el método semiempírico PM3 debido a que el método presenta parametrización para el átomo de plomo[5] . Este método es muy popular para evaluar sistemas orgánicos (caso del ligando) y por ser muy preciso en cálculos de energía y longitud de enlace[22].

En cada una de las estructuras de la figura 1: 1a), 1b) y 1c) se determinó la energía HOMO-LUMO, la dureza (η) energía a 0K y 298K además del calor de formación. Para realizar un correcto modelado de las estructuras se tuvo que añadir el par libre presente en el átomo de plomo, ya que existe influencia de este par libre en la estereoquímica de los complejos de plomo (II)[23,24] que presentan átomos dadores como él oxígeno[25], azufre y selenio[26].

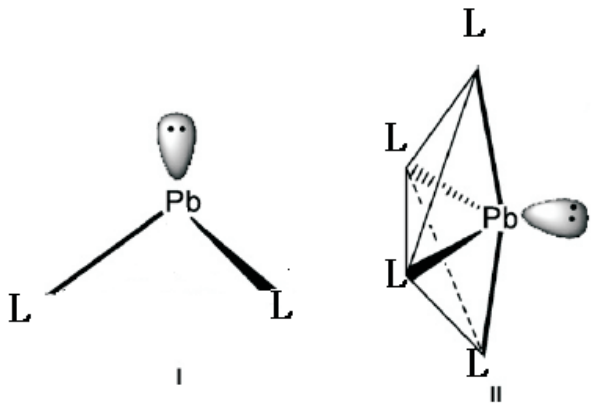

Figura 4. Geometrías de coordinación utilizadas para modelar el complejo de plomo (II).

En la figura 4 se muestra las geometrías de coordinación utilizadas para el modelar las tres posibilidades de coordinación vistas en la figura 1. El modelo I fue utilizado para modelar la estructura figura 1a y el modelo II para las estructuras 1b y 1c. Estas geometrías fueron introducidas al programa y optimizadas hasta obtener la mínima energía para cada uno de los casos.

En base a estas geometrías optimizadas de mínima energía se obtuvieron las siguientes propiedades mencionadas en la tabla 1.

Tabla 1. Energía total (a 0K, 298K), Calor de Formación, Dureza (*n*),Energía HOMO, Energía LUMO, Separación HOMO-LUMO para las tres posibilidades de coordinación del complejos de Pb (II).

ructuras obables	Energía total 0K (Kcal/mol)	Energía total 298K(Kcal/mol)	Calor formación (Kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Separación HOMO-LUMO	η (dureza)
1a	-116232.93	-115755	266.962	-8.332	-2.583	5.75	2.87
1b	-115836.92	-115363	663.114	-13.743	-10.302	3.44	1.72
1c	-116265.55	-115810	234.347	-8.392	-2.024	6.37	3.18

Se puede observar que de las tres estructuras propuestas, la estructura (1b) es la que menor estabilidad termodinámica y dureza química posee, por lo tanto se podría considerar una estructura bastante reactiva y poco estable, mientras que la estructura (1c) es la que posee mayor estabilidad termodinámica, buena separación HOMO-LUMO y mayor dureza de las tres opciones; cumpliendo con el Principio de Máxima Dureza de Pearson en el cual se asocia a la mayor separación HOMO-LUMO con la mayor estabilidad estructural y cinética[14].

Los datos experimentales muestran por medio de los espectros IR, C^{13} *(*H^1*)- APT* y H^1*-RMN* que el ligando está totalmente desprotonado en el complejo, además de que sus puntos de coordinación son por medio del átomo de azufre y del nitrógeno hidrazínico (figura 1c).

En estudios estructurales con difracción de rayos X de complejos de plomo (II) tetracoordinados con tiosemicarbazona[18] muestran la formación de enlace Pb-S (2.730A) y Pb-N (2.482 Å), también los complejos de Pb (II) con 3-hexametileneiminiltiosemicarbazona[19] exhiben puntos de coordinación en los átomos de azufre Pb-S (2.7064 Å) y nitrógeno hidrazínico (2.628 Å). Esto verificaría que la estructura (1c) es la que probablemente se formaría, ya que posee los mismos puntos de coordinación antes mencionados, además, los cálculos obtenidos muestran que dicha estructura posee mayor estabilidad y alta dureza global.

El principio de ácido y base dura y blanda (HSAB)[27] también nos puede ayudar a dilucidar cuál de las estructuras propuestas es la más probable. Tomando en cuenta que el catión de plomo *Pb* (II) es considerado como ácido intermedio y que el ligando posee dos zonas de coordinación en los átomos de azufre (blando) y del nitrógeno hidrazínico (duro) este catión puede interactuar con ambas zonas de coordinación o con las dos al mismo tiempo, dando un complejo bastante estable[28].

Otro aspecto a tomar en cuenta es la influencia del par libre en los complejos de Pb (II), ya que el par libre provoca que aparezca una repulsión entre el par libre y los ligandos, mucho más fuerte, que entre los átomos del ligando.

Se propone entonces que debido a la influencia del par libre en la estereoquímica del complejo de plomo (II) la geometría tetraédrica no es la adecuada y que la geometría más probable será la geometría disfenoidal (balancín) o ψ bipirámide trigonal[26].

CONCLUSIONES

Las estructuras propuestas para el complejo de plomo (II) con el ligando 1,5 difenil-1,2,4 triazol-3-tiona han sido evaluadas a nivel semiempírico utilizando el método PM3 obteniendo que la estructura (3c) propuesta con el par libre adicionado al átomo de plomo, presentó mayor dureza y estabilidad termodinámica a comparación de las dos estructuras restantes (3a y 3b), cumpliendo así con el principio de máxima dureza de Pearson (PMH) y corroborando con lo encontrado experimentalmente.

La propuesta de una geometría tetraédrica para el complejo de plomo (II) parece no ser correcta, ya que la influencia del par libre en los complejos de plomo (II) con átomos dadores como el oxígeno, el azufre y el selenio, es importante y está avalada por la teoría de repulsión de pares de electrones de valencia (VSEPR) ya que el plomo no es un metal de transición, este estudio propone la geometría de balancín o ψ bipirámide trigonal para el complejo Bis (1,5-difenil-1,2, 4-triazol-3-tionato) plomo (II) ($Pb(DTT)_2$).

REFERENCIAS

1. Angulo-Cornejo J.; Serrano-Ruiz M.; Henning L. Síntesis y caracterización de 1,5 difenil-1, 2, 4-triazol-3-tiona (HDTT) y Bis (1,5-difenil-1, 2, 4-triazol-3-tionato) Pb (II) *((*$Pb(DTT)_2$*)). Rev. Soc. Quim* **2003**; 69(3): 131-142.
2. Clark, T.; Handbook of Computational Chemistry. New York: Wiley-Interscience; **1985**.
3. Levine I.; Química Cuántica. 5ta edición. Madrid: Pearson Prentice Hall; **2001**
4. Stewar J.J.; Optimization of parameters for semiempirical methods I, II Method and Applications. *J. Compt. Chem* **1989**; 10 (2): 209-221.
5. Stewart J.J. Optimization of parameters for semiempirical methods. III. Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb and Bi. *J. Compt. Chem* **1991**; 12 (3): 320-341.

6. Cuevas G.; Cortes F. Introducción a la química computacional. México: Fondo de Cultura Económica; **2003**.
7. Jensen F.; Introduction to Computational chemistry. 2ª ed. England: Wiley; **2007**.
8. Cramer Ch.J.; Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models. 2ª ed. England: Wiley; **2004**.
9. Parr R.G. and Yang W.; Density-functional theory of atom and molecules. New York: Oxford Univ. Press; **1989**.
10. Pauling L.; The nature of the chemical bond. Ithaca: Cornell University Press; **1960**.
11. Pearson R.G.; Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc* **1963**; 85 (22): 3533-3539.
12. Parr R.G and Pearson R.G.; Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegaty. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**; 105 (26): 7512-7516.
13. Koopmans Tyalling. Uber die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten Zudeneinzelnen Elektronen einer Atoms. *Physica (Elsevier)* **1934;** 1-6:104-113.
14. Chattaraj P.K.; The Maximum Hardness Principle: an overview. *Proc. Indian natn. Sci. Acad*. **1996**; (62) A, Nº6: 513-531.
15. Juan Andrés, Juan Beltrán, Química Teórica y Computacional. Madrid: Publicacions de la Universitat Jaume. D.L **2000**.
16. Pearson R.G.; Maximum Chemical and Physical Hardness. *J. Chem. Educ.*, **1999**; 76 (2): 267.
17. Hypercube, Inc., Gainesville, Florida. USA. **1985-2007**.
18. Castiñeiras A.; Domínguez R.; Bresolin L.; Bortoluzzi A.J.; Burrow R.A; Hörner M.; Synthesis and Crystal Structure of a Novel Neutral Polymeric Lead(II)-thiosemicarbazonato Complex. *Z. Naturforch*. **1998**; 53b: 81-86
19. Labisbal E.; Sousa A.; Castiñeiras A.; García-Vásquez J.A.; Romero J.; Douglas X. West. Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-hexamethyleneiminylthiosemicarbazone prepared electrochemi-cally. *POLY*. **2000**; 19: 1255-1262.
20. Dolphin D.; Wick A.; Tabulation of infrared Spectra Data. Wiley-Interscience Publication, John Wile and Sons, **1988**.
21. Silverstein R. M.; Webster F.X.; Spectrometric Indentification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, Inc. Sixth Editions, **1998**.
22. Young D. C.; Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems. New York: John Wiley; 2001
23. Cotton A.F.; Wilkinson G.; Química inorgánica avanzada, 4ta ed. México: Limusa; **2005**.
24. Farzin. M. Synthesis and Characterization of lead (II) complexes with the 4-Methoxybenzoyl Trifluoroacetonate Ligand. *Z. Naturforch*. **2009**; 64b: 1027-1031.
25. Davidovich R. L.; Stavila V.; Stereochemistry of lead (II) complexes with oxygen donor ligands. *Coord Chem Rev* 2009; 253: 1316-1352.
26. Davidovich R. L.; Stavila V.; Whitmire K.; Stereochemistry of lead (II) complexes containing sulfur and selenium donor atoms ligands. *Coord Chem Rev* 2010; 254: 2193-2226.
27. Pearson; R.G.; Hard R.G.; and Soft Acid and Bases HSAB Part I. Fundamentals Principles. J. Chem. Educ. **1968**; 45(9): 581-586
28. Lawrance G.A.; Introduction to coordination Chemistry. 2ª ed. New York: Wiley; **2010**

80 Años publicando esta Revista

¿Quién fue Santiago Antúnez de MayoloU

Esta Revista se honró en publicar, desde sus inicios (1934), trabajos de investigadores peruanos y extranjeros de muy buena calidad científica. Pero entre ellos destacan los del Dr. Santiago Antúnez de Mayolo (1887-1967).

Nació en Huacllán, provincia de Aija, Ancash. En su tierra natal hizo los primeros estudios que continuó en el colegio Nuestra Señora de Guadalupe, Lima. En 1905 ingresó a la Universidad de San Marcos, obteniendo el grado de Bachiller en Matemáticas. Años más tarde, 1923, también obtendría en la misma Universidad, el grado de Doctor en Matemáticas con la tesis "Teoría cinética del potencial newtoniano y algunas aplicaciones a las Ciencias Físicas".

Fallecido su padre, la familia decidió enviarlo a Francia para estudiar ingeniería en la conocida Universidad de Grenoble, por recomendación del Ingeniero italiano Emilio Guaarini. En 1909 recibe los diplomas de Ingeniero Electricista y de Químico Industrial y en Electroquímica. Dedica el año 1910 a las prácticas en los talleres de la Sociedad de Electricidad Alioth, Suiza. En estos talleres se construían los equipos para centrales hidroeléctricas de varios países. Durante el año 1911 visitó industrias electrosiderúrgicas en Francia, Italia, Alemania, Noruega e Inglaterra. De regreso al Perú, febrero de 1912, se detiene en Nueva York para llevar un curso sobre Electricidad aplicada, en la Universidad de Columbia. Allí conoció a Lucie Christiana Rynning, quien llegaría a ser su esposa. De este matrimonio nació su hijo Santiago Erik.

Una vez en el Perú, se dedica a recorrerlo durante varios meses con el objetivo de tener un mejor conocimiento de los recursos hídricos y mineros, centrándose principalmente en el estudio del potencial energético del río Santa.

Con todos los cálculos terminados visitó al presidente Billinghurst para proponerle la construcción de una central hidroeléctrica en el Cañón del Pato sobre dicho río. Rechazado el proyecto por el ministro de Fornento, consiguió trabajar en diversas empresas eléctricas y mineras, en altos cargos de responsabilidad.

En 1943 fue nombrado asesor técnico de la Corporación Peruana del Santa, encargada de construir la central hidroeléctrica del Cañón del Pato. También se le encomendó hacer los estudios para la electrificación del Perú. El proceso de industrialización del país hacía imperativo dicho proyecto; sus expectativas sobre el Perú empezaban a ser tomadas en serio por el gobierno de la nación. Para cumplir con este cometido, el Dr. Antúnez de Mayolo recorre los cauces de los ríos Vilcanota, Urubamba y El Mantaro. Terminó su trabajo proponiendo la construcción de más centrales hidroeléctricas. Así es como en 1958 se inaugura la Central del Cañón del Pato; en 1964 la de Machu Picchu y en 1973 la del Mantaro, bautizada con el nombre Central Hidroeléctrica "Santiago Antúnez de Mayolo".

Como profesor universitario enseñó, desde 1916, los cursos de Electricidad y Física en la Escuela de Ingenieros, hoy Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).

También tuvo a su cargo el curso de Electroquímica Industrial en la sección de Fisicoquímica, de la Facultad de Ciencias de San Marcos (1924-1946). Creada la Facultad de Química en esta Universidad (1946), a la que se agregó la especialidad de Ingeniería Química en 1947, el Dr. Antúnez de Mayolo continuó como docente en esta Facultad.

En agosto de 1953 asume el cargo de Decano, por cerca de siete años. Su desempeño como tal fue extraordinario. A través de convenios con diversos organismos y universidades de los Estados Unidos consiguió equipar los laboratorios. Estos convenios incluían también becas por un año para profesores, con el objetivo de ponerse al día en su especialidad en diferentes universidades norteamericanas. Unos 10 profesores fueron favorecidos con estas becas.

Fundada la Sociedad Química del Perú en 1933, Santiago Antúnez de Mayolo fue uno de los primeros en unirse a ella como socio. Ya en 1935 figuraba como vocal del Consejo Directivo. Participó en la Organización de diferentes actividades científicas. Fue uno de los que formaron parte del Comité Ejecutivo que organizó el primer Congreso Peruano de Química (1938); evento que significó todo un acontecimiento social y científico en Lima. Con organizadores como el Dr. Antúnez de Mayolo, no podía esperarse menos.

Como científico desarrolló una actividad excepcional. Prueba de ello son sus numerosos trabajos publicados en revistas científicas peruanas y extranjeras. Los publicados en esta Revista (Boletín en esos años), a partir ya del primer año, fueron:

- "El campo electromagnético y los elementos constitutivos de la materia" (Nº2-1934), resumen de una conferencia dada en los ambientes de la SQP.
- "Determinación de la constante α de estructura fina por la teoría unitaria del campo electromagnético" (Nº6-1935).
- "Gravitación" (Nº3-1936). Resumen de una conferencia.
- "Una nueva clave de las encrucijadas de la Física" (Nº1-1942). Resumen de una conferencia.
- "Desintegración atómica y fisión del uranio" (Nº3-1946).Resumen de una conferencia.
- "Interpretación de la causa de la gravitación universal, por la Física nuclear" (Nº3-1955).
- "Materia y gravitación.Conclusiones de la teoría del autor" (Nº2-1956).
- "Est_il la lumiére un procés continu (ondulatoire) ou dis-continu (corpusculaire)−" (Nº1-1966).

En 1924, durante el III Congreso Científico Panamericano, expuso su ponencia sobre la existencia del neutrón. En la publicación "Los tres elementos constitutivos de la materia" (1934), predijo la existencia del positrón. Estas predicciones se confirmarían algunos años después: En 1935 James Chadivick obtiene el Premio Nobel de Física por el descubrimiento del neutrón; y en 1936 fue David Anderson quien se llevó el mismo premio por el descubrimiento del positrón.

Las publicaciones en revistas y en sus libros, o las ponencias presentadas en diversos eventos científicos, son de una vastedad impresionante. Exploró diversos campos del conocimiento: Física, Química, Matemática, Historia, Arqueología. Vio en la riqueza acuífera del Perú el punto de partida para el desarrollo económico del país, no solo con la construcción de las centrales hidroeléctricas para producir energía sino también con el aprovechamiento para irrigar la costa, tal como sucedió en las pampas de Lambayeque con el desvío del río Chamaya, o la del río Mantaro para surtir de agua potable a Lima.

En suma, el Dr. Santiago Antúnez de Mayolo fue un ingeniero extraordinario, un científico de nivel superior. La amplitud de campos de su acción profesional y científica hacen de él un verdadero sabio que amó el Perú y trabajó denodadamente por su desarrollo social y económico.

Luis Valles F.

INFORMACIONES

31° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ-2014
XXVII Congreso Peruano de Química

Eventos oficializados por el Ministerio de Energía y Minas
(RM 150-2014-MEM-DM)

Conferencistas, participantes de simposios, mesas redondas y cursos. A continuación citamos a aquellos confirmados a la fecha.

Extranjeros

Alison Pacheco, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil
Brigitte Voit, Leibniz-Institut fuer Polymerforschung Dresden, Germany
Bradley D. Miller, American Chemical Society, USA
Carlos Chifa, Universidad Nacional del Chaco Austral, Argentina
Carlos Cabrera, Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico
Carolina Lizarazo Castillo, Universidad de los Andes, Colombia
Catalina Ruiz, Universidad de La Laguna (Tenerife) España
Celedonio Álvarez González, Universidad de Valladolid, España
Claudio J. A. Mota, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
Christian Tapia, Universidad de Chile, Chile
Elena Stashenko, Universidad Industrial de Santander, Colombia
Daniel García Rivera, Universidad de la Habana, Cuba
Fabián Benzo, Universidad de la República, Uruguay
Javier García Martínez, Universidad de Alicante, España
Jim Mc Quillan, University of Otago, New Zealand
Johanna Camacho Gonzales, Universidad de Chile, Chile
Jorge Mancini Filho, Universidade de São Paulo, Brasil
José Vega Baudrit, Universidad Nacional, Costa Rica
Luis Echegoyen, University of Texas at El Paso, USA
María Alicia Ulla, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina
Mario Suwalsky, Universidad de Concepción, Chile
Melanie Cooper, Michigan State University, USA
Michael Sauvain, Instituto de Investigaciones para el Desarrollo (IRD), Francia
Pablo Richter Duk, Universidad de Chile, Chile
Pedro Joseph-Nathan, CINVESTAV-IPN, , México
Raymundo Cea, Universidad Nacional Autónoma de México, México
Roberto Candal, Universidad de Buenos Aires, Argentina
Robin D. Rogers, Alabama University, USA
Silvia Irustra, Universidad de Zaragoza, España
Vladimir V. Kouznetsov, Universidad Industrial de Santander, Colombia
Yadyra Cortes Sanabria, Pontificia Universidad Javeriana, Colombia
Zlatko Janeba, Academy of Sciences of the Czech Republic, Czech Republic

Nacionales
Adolfo La Rosa Toro, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú
Aldo Guzmán Duxtan, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Ana María Osorio, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Ana María Muñoz Jáuregui, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Carlos J. Bustamante, University of California, Berkeley, USA
Carmen Valdez Gauthier, Florida Southern College, USA
Elane Bethy Schulz García Naranjo, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Esther Ocola Torres, Texas A&M University, College Station, USA
Gino Picasso, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú
Jorge Angulo Cornejo, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Jorge Loayza Pérez, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
José Bauer Cuya, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Perú
Juan C. Palma, Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú
Juan Carlos Rueda Sánchez, Pontifica Universidad Católica del Perú, Perú
Juan Carlos Rodríguez, Universidad de Ingeniería y Tecnología, Perú
Juan Lopa Bolívar, Universidad Nacional San Agustín, Perú
Julio Santiago Contreras, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Krishna Maykel Kumakawa Torres, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
María Quintana, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú
Nadia Gamboa, Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú
Olga Lock Sing, Sociedad Química del Perú, Perú
Omar Hugo Santamaría Chávez, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú
Patricia Glorio, Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú
Pilar Hidalgo, Universidade de Basilia, Brasil
Rosario Rojas, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Perú
Saby Mauricio, Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Perú
Teresa Blanco, Sociedad Química del Perú, Perú
William Tiznado Vásquez, Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile, Chile

I Simposio Iberoamericano de Nanotecnología
La nanotecnología es ya un tema del presente y tiende a convertirse en una ayuda para resolver problemas de diversas índoles, desde problemas ambientales, industriales, de salud, entre otros, contribuyendo a elevar la calidad de vida del ser humano. El tamaño nano de los sistemas aplicados tiene la ventaja de superar las propiedades con respecto al tamaño de los materiales convencionales.

Moderador: Catalina Ruiz, España

Ponentes: Javier García, España; Carlos Cabrera, Puerto Rico; María Quintana, Perú; José Vega Baudrit, Costa Rica; Ana María Osorio, Perú; Roberto Candal, Argentina.

Simposio: Aminoácidos, piezas fundamentales de la salud
El simposio que auspicia Ajinomoto del Perú S.A. busca reunir a expertos en ciencias de la salud que puedan compartir conocimiento acerca del protagonismo que tienen los aminoácidos. Los aminoácidos tienen un rol fundamental en diversos campos, como la nutrición (tanto humana como animal y vegetal), la farmacéutica y la cosmética. En este

simposio se hará énfasis en la importancia de los aminoácidos en la nutrición humana. La nutrición clínica es el campo en el cual el impacto que tienen los aminoácidos en el funcionamiento del organismo se aprecia de forma más evidente.

Moderador: Ana María Muñoz, Perú

Ponentes: Teresa Blanco, Perú; Saby Mauricio, Perú; Yadyra Cortes Sanabria, Colombia

Simposio Internacional de Investigación en Educación Química

El Simposio Internacional de Investigación en Educación Química tratará cuatro temas: aprendizaje y enseñanza de la química, innovación en química, formación del profesorado y divulgación de la química, cada uno de los temas estará a cargo de un especialista destacado. Tiene como objetivo reunir investigadores en educación química de nivel internacional, con la finalidad de intercambiar experiencias en torno a cuatro temas principales: aprendizaje y enseñanza de la química; formación del profesorado; divulgación de la química e innovación en química. Asimismo, se pretende establecer vínculos para trabajo conjunto con proyección al establecimiento de redes de investigación.

Moderador: Patricia Morales Bueno, Perú

Ponentes: Melanie Cooper, U.S.A.; María T. Oliver-Hoyo, U.S.A.; Johanna Camacho Gonzales, Chile; Carolina Lizarazo Castillo, Colombia.

Simposio: Dermocosmética

En las últimas décadas se han incrementado los problemas dermatológicos en los seres humanos, debido a una serie de factores como son: las agresiones del medio ambiente y los contaminantes, el uso indiscriminado de productos cosméticos de baja calidad, las modificaciones en los hábitos alimenticios y nutricionales, pero en particular la radiación solar. Este último factor es uno de los aspectos que reclama más la atención de los profesionales de la salud, de la investigación y de los fabricantes. Por tal motivo, la Sociedad Química del Perú, en el marco del 31º Congreso Latinoamericano de Química y XXVII Congreso Peruano de Química, pone en consideración del medio científico el Simposio de Dermocosmética en el que se presentarán y discutirán temas vinculados a la fotoprotección, contando para ello con profesionales de reconocida trayectoria.

Moderador: José Roger Juárez Eyzaguirre, Perú

Ponentes: Omar Hugo Santamaría Chávez, Perú; Elane Bethy Schulz García Naranjo, Perú; Krishna Maykel Kumakawa Torres, Perú.

Mesa redonda: Experiencias y desafíos en la búsqueda de la innovación en productos naturales

Los metabolitos secundarios llamados productos naturales constituyen una fuente importante en la economía de la mayoría de los países en desarrollo; por ende, las organizaciones nacionales e internacionales impulsan a los exportadores e importadores a responder a las oportunidades del mercado con una mejor diversificación de los sectores productivos. Bajo este enfoque se han obtenido grandes logros de calidad e inocuidad en productos de nuestra biodiversidad nativa desarrollados mediante proyectos de asociatividad público-privada como una manera de aprovechar oportunidades, generar ingresos y promover el desarrollo sostenible.

Moderador: Diana Flores, Perú

Participantes:
Representantes de las siguientes instituciones:

- Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual, INDECOPI
- Cámara de Comercio de Lima, CCL
- Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo, PROMPERU
- Ministerio de la Producción
- Cooperación Alemana al Desarrollo, GIZ - PROAMBIENTE
- Instituto Peruano de Productos Naturales, IPPN

QUIMITEC

Una de las actividades que se realizará en el 31º Congreso Latinoamericano de Química es el evento QUIMITEC, en el salón Korikancha del Sheraton Lima Hotel & Convention Center de la ciudad de Lima, donde las empresas peruanas y extranjeras del sector químico tendrán la oportunidad de ofrecer las bondades y ventajas de sus productos, equipos y servicios.

FESTIVAL DE QUÍMICA

La American Chemical Society junto a la Sociedad Química del Perú y el Colegio de Químicos del Perú organizan el Festival de Química en Lima, que es una actividad de difusión de la disciplina dirigida al público en general, principalmente de edad escolar y diseñado para promover la comprensión pública de la química en las comunidades locales y comunicar el valor y el impacto de la química en sus vidas. Esta actividad se realizará el martes 14 de octubre y es una oportunidad ideal para congregar a jóvenes de distintas edades y naciones, quienes participarán en diversas actividades interactivas enfocadas a demostrar la importancia de la química en la vida diaria.

CURSOS

Los cursos son realizados por especialistas con el fin de actualizar los conocimientos de los profesionales químicos. Los cursos y docentes confirmados a la fecha son:

Martes 14 de octubre del 2014 de 9.00 a 1.00 pm y 2.00 a 6.00 pm

Docente	Curso
Celedonio Álvarez Gonzales	RMN: aspectos prácticos e instrumentales
Fabián Benzo	Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos
Eduardo Montoya Rossi	Instrumentación química alternativa
Alfonso Zavaleta Martínez-García	Farmacocinética de drogas
Julio Caballero Ruiz	Aproximaciones computacionales al estudio de moléculas orgánicas en interacción con sistemas biológicos

William Tiznado Vásquez	Análisis de la estructura electrónica y racionalización del enlace químico mediante herramientas de la mecánica cuántica
Jim McQuillan	ATR-IR, spectroscopy with particle films - a sensitive probe of solid/solution interfacial chemistry
Silvia Irustra	Caracterización de sólidos mediante XPS

TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN

Todos los trabajos de investigación se presentarán en forma de pósteres, donde los especialistas tendrán un medio para exponer sus investigaciones, recibir sugerencias y realizar contactos académicos.

Los autores cuyos trabajos hayan sido aceptados, y que deseen publicarlos en la Revista de la S.Q.P., deben presentarlos de acuerdo al "formato" señalado en "Instrucciones para los autores", que aparecen en todos los números de la Revista. Entregarlos a la Directiva Científica del Congreso, Dra. Ana C. Valderrama Negrón.

SECCIONES DEL CONGRESO

Química Analítica
Química Inorgánica
Química Orgánica
Fisicoquímica
Bioquímica
Educación Química
Química de los Alimentos
Química Ambiental
Química Cosmética
Química Industrial
Química de Materiales
Química Médica
Química de Polímeros
Química de los Productos Naturales
Química Teórica y Computacional
Química Verde
Historia y Filosofía de la Química

INSTRUCCIONES PARA EL ENVÍO DE RESÚMENES

Los resúmenes de los trabajos de investigación que se presenten deberán ser originales y versar sobre temas relacionados a las diferentes secciones del Congreso. Los autores de los resúmenes abonarán su inscripción al Congreso según sea la fecha de envío de sus resúmenes de investigación a la Directora Científica. Se ha habilitado el correo electrónico claq2014@gmail.com de uso exclusivo para orientar a los investigadores con mayor detalle.
La cuota de inscripción da derecho a presentar un máximo de dos trabajos de investigación.

TARIFARIO DE PAGOS EN DÓLARES AMERICANOS (USD $)

Participantes	Hasta el 30 de abril 2014	Del 1 de mayo al 31 de agosto 2014	Después del 31 de agosto 2014
Profesionales	350,00	420,00	500,00
Estudiantes de posgrado*	250,00	300,00	360,00
Estudiantes de pregrado*	150,00	180,00	215,00
Acompañante**	120,00	120,00	120,00

* Deberán acreditar su condición.
** Sólo para los parientes de los extranjeros inscritos como profesionales.

Los valores anteriores incluyen: la participación en las actividades académicas y socioculturales, material de congreso, certificación de asistencia y coffee breaks.
El acompañante es un familiar de los inscritos como profesionales y participarán en las actividades socioculturales, clausura e inauguración y en un tour por la ciudad, incluido almuerzo preparado especialmente para ellos.

Los que envíen los resúmenes de investigación deben tener claro que ellos pagarán la inscripción según la fecha de envío. Si envían su resumen hasta abril pagarán lo mostrado en el tarifario, si lo envían entre mayo y agosto pagarán más. Los que envíen después de agosto pagarán según el tarifario, pero no se garantiza que su trabajo sea publicado en el libro de resúmenes. La cuota de inscripción da derecho a presentar un máximo de dos resúmenes de investigación.
Las inscripciones se iniciaron el 1 de enero del 2014

FORMAS DE PAGO E INSCRIPCIÓN
Consulte http://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/

PAGOS REALIZADOS EN EL EXTRANJERO
Hay dos formas:

A) Transferencia interbancaria internacional al Banco Interamericano de Finanzas

Si el depósito es desde el extranjero, tenga en cuenta que los bancos cobran comisiones. Por ello, debe pagar el indicado en el tarifario de pagos, los impuestos propios del país de envío (si los hubiera) y adicionalmente dos comisiones: la del banco de su país y la del banco peruano. Mayores informes en el link http://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/costos/

B) Wester Union, consultar a sqperu@gmail.com
Tenga en cuenta que Wester Union también cobra comisiones pero en menor monto que los bancos.

PAGOS REALIZADOS EN PERÚ
Hay tres formas de pago a la cuenta de la **Sociedad Química del Perú.**

A) Pago en el Banco Interamericano de Finanzas (BanBif) cuenta corriente N° 007000370165

B) Transferencia interbancaria al Banco Interamericano de Finanzas CCI: 038-107-207000370165-94

C) Vía Wester Union, consultar a sqperu@gmail.com

PAGOS CORPORATIVOS
ESTUDIANTES: 10 % de descuento sobre el total de la inscripción de 10 alumnos.
PROFESIONALES: 10% de descuento por la inscripción de 5 o más participantes de una misma institución.

Una vez efectuado el pago en el Perú o el extranjero, debe ingresar los datos para su inscripción en:
http://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/inscripcion/

COMITÉ ORGANIZADOR
Presidenta Honoraria: Olga R. Lock Sing
Presidente: Mario Ceroni Galloso
Secretaria Ejecutiva: Ana María Muñoz Jáuregui
Directora de Conferencias: María del Rosario Sun Kou
Directora de Mesas Redondas y Simposios: Nora Herrera Hernández
Directora Científica: Ana Cecilia Valderrama Negrón
Tesorera: Flor de María Sosa Masgo
Director de Organización: Manuel Otiniano Cáceres
Director Administrativo: Neptalí Ale Borja
Director de Publicaciones: Hélmer Helí Lezama Vigo
Director de Relaciones Públicas y Protocolo: Juan José León Cam
Directora de Cursos: Graciela Untiveros Bermúdez
Directora de QUIMITEC: Angélica Rodríguez Best
Directora de Difusión: Myra E. Flores

LIMA: CIUDAD HISTÓRICA, HOSPITALARIA, DIVERTIDA Y GOURMET
El CLAQ-2014 se realizará en la ciudad de Lima, capital y centro histórico del Perú que tiene para disfrutar una sorprendente arquitectura colonial rodeada de bellas plazas, variedad de parques, museos e iglesias. Su asombrosa vida nocturna permite disfrutar la alegría en sus discotecas o degustar de la más variada y exquisita comida. Lima está conectada por vía aérea gracias al aeropuerto Internacional Jorge Chávez -elegido el mejor aeropuerto de Sudamérica- donde llegan vuelos de todas partes del mundo y de las principales líneas aéreas comerciales, desde el cual parten los vuelos a todos los lugares turísticos situados en la costa, sierra y selva con tiempo de vuelo cercano a una hora.

FECHAS IMPORTANTES
Inicio de inscripciones: 1 de enero de 2014.

Recepción de los resúmenes de investigación: del 1 de enero al 31 de agosto de 2014. No se garantiza que los resúmenes enviados después del 31 de agosto sean publicados en el Libro de Resúmenes.

INFORMES E INSCRIPCIÓN
Sociedad Química del Perú, Av. Nicolás de Araníbar 696, Santa Beatriz, Lima 01.
Teléfono 00-51-1-472-3925**.**
Atención de lunes a viernes de 10:00 a 13:00 y de 15:30 a 18:30 horas.
Inscripciones e informes: http://sqperu.org.pe/
Informes: sqpcongreso@gmail.com y http://claq2014.blogspot.com
Envío de resúmenes de investigación: claq2014@gmail.com
Envío de constancia de pagos: sqperu@gmail.com
Información sobre turismo, pasajes aéreos y hoteles: total.travelt@hotmail.com

---

Conferencias de los "Jueves Científicos" en la Sociedad Química del Perú

- "Gestión del Riesgo Químico como estrategia de generación de una cultura de prevención de riesgos laborales", a cargo del Lic. Elie Angles Arrué. Se dictó el día miércoles 16 de abril del 2014.
- "Biorrefinerías como alternativas para procesos bio-tecnológicos" a cargo del Dr. Carlos Zamalloa Narvarte. Se dictó el día miércoles 19 de marzo del 2014.

Edición gráfica:
ESERGRAF
Jr. Los Halcones 293
Bellavista - Callao
Telf.: 998-513-545
mig5548@yahoo.com

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

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. 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)

80 años

BOLETIN DE LA SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU

SUMARIO

EDITORIAL 5

BIOGRAFIA DEL Ing. JOSE R. de la PUENTE 8

GASES DE COMBATE, por el Dr. Miguel Noriega del Aguila 11

GASES TOXICOS EN EL SUBSUELO DE LIMA, por el Dr. Fortunato Carranza 36

DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE GRASAS, PROTEINAS Y AZUCARES EN LAS LECHES CONDENSADAS, por los señores Dr. Fortunato Carranza y Sr. Jorge Barcellos 40

ESTUDIO QUIMICO DE LAS AGUAS DE LA LAGUNA DE BOZA, por el señor Víctor Carcamo 44

VALORACION DE LA GLUCOSA URINARIA, por el señor Abel Castilla 49

ANALISIS DE TRABAJOS QUIMICOS 51

ECOS DE LA SOCIEDAD QUIMICA 56

TABLA DE PESOS ATOMICOS INTERNACIONALES 57

Vol. I JULIO No. 1

1934