

MIS ANDANZAS CON LA QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Palabras clave: química de coordinación – reactividad de especies coordinadas – catálisis.
Key words: coordination chemistry – reactivity of coordinated species – catalysis.

■ José Antonio Olabe

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN)

olabe@qi.fcen.uba.ar

■ 1. INTRODUCCIÓN

Esta reseña describe mi contribución personal en un campo de la Química Inorgánica relacionado con la estructura y reactividad de compuestos de coordinación que contienen metales de transición. He centrado mi trabajo en los metales del grupo 8 (Fe, Ru y Os) pues forman parte de sistemas importantes en la naturaleza; el hierro constituye un foco de amplio estudio en la química, en la biología y en la geología y tanto el rutenio como el osmio se usan como catalizadores en reacciones de síntesis de compuestos novedosos y útiles para la sociedad. Los metales de transición pueden coordinar moléculas diversas: “ligandos” tales como agua, aminas, cianuros, carboxilatos, tiolatos, etc.; inclusive moléculas pequeñas como el H_2 , N_2 , O_2 , CO o el NO requieren de esos metales para ejercer su reactividad en procesos catalíticos importantes. La síntesis de nuevos ligandos puede diseñarse adecuadamente anexando grupos funcionales para promover su incorporación a superficies. Así

pueden obtenerse sustancias con propiedades estructurales, ópticas, eléctricas o magnéticas de interés en la moderna ciencia de materiales, así como en estudios químicos medioambientales y de conversión de energía. Mis trabajos han implicado la síntesis y la caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos con el propósito esencial de dilucidar su reactividad química (térmica y eventualmente la inducida por luz). He estudiado los mecanismos de procesos de intercambio de ligandos y de electrones en los centros metálicos, así como la naturaleza de las transformaciones que pueden ocurrir en las propias moléculas coordinadas. Un ejemplo emblemático de mi labor es la química de coordinación del óxido nítrico (NO), una molécula tradicionalmente vinculada con la polución ambiental que ha pasado a ser motivo de extendido estudio luego de reconocerse su biosíntesis en mamíferos y sus diferenciados roles fisiológicos y bioquímicos tanto en animales como en vegetales.

Me propongo complementariamente describir el contexto personal, histórico e institucional en que me ha tocado actuar y cómo éste ha influido en la naturaleza de mis trabajos. Llegué a estudiar a La Plata desde Necochea; mi carrera se inició en la Universidad Nacional donde realicé estudios de licenciatura en Química (1959-1963), de doctorado en temas de cinética electroquímica con Alejandro J. Arvia (1964-1968) y de posdoctorado con Pedro J. Aymonino en química de coordinación (1969-1975). Estudié en momentos en que la química registraba el inicio de enfoques modernos en la docencia e investigación. Las vicisitudes políticas me llevaron a trabajar en la Universidad de Luján (1975-1980), período durante el cual continué colaborando con Aymonino y con Miguel A. Blesa para luego desempeñarme en la Universidad de Mar del Plata (1980-1986). Mi consolidación académica se cumplió en el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAQF) en la Facultad de Ciencias Exactas de la

Universidad de Buenos Aires desde 1986 a la actualidad, donde fui distinguido como Profesor Emérito, y en el Instituto de Química Física de Materiales, Energía y Medio Ambiente (INQUIMAE) donde alcancé la categoría de Investigador Superior del CONICET.

■ 2. BAJANDO DEL BARCO

Llegué a Argentina desde San Sebastián (España) en febrero de 1951 próximo a cumplir 10 años. Luego de una estadía con mis tíos en Balcarce, me radiqué desde 1952 junto a mi madre y dos hermanos mayores en Necochea, centro de un pujante ámbito agrícola donde residía la mayor parte de mi familia vasca, descendiente de inmigrantes de principios de siglo. Ahí completé la escuela primaria y egresé como bachiller del Colegio Nacional en 1957. Fui alumno distinguido y en esos tiempos trabajé en cuanto change se me presentaba: como asistente marcador en el Tiro Federal, recogedor de pelotas en el Club de Tenis, repartidor de fotos y como mozo en los veranos. Practiqué regularmente ajedrez (casi le empato a Miguel Najdorf en una sesión de simultáneas) y fútbol incluyendo mi participación en el Campeonato Evita. Era un buen solista del cuerpo de bailes del Centro Vasco local y fui miembro juvenil de Acción Católica, aunque los conflictos de la enseñanza "laica o libre" y ciertas lecturas de época me alejaron de ese ambiente.

En aquellos tiempos el acceso a la enseñanza secundaria era más limitado que en la actualidad pero ya se registraban las crecientes aspiraciones de las clases medias, y en cierta medida también de las menos pudientes, por mejorar su nivel educativo e inserción social. Buena parte de los egresados del colegio seguían estudios universitarios en La Plata, Bahía Blanca o Buenos Aires. La mayoría aspiraba a volver a

Necochea para desempeñarse en las profesiones liberales como médicos, abogados, etc. y ya varios optaban por ser veterinarios, agrónomos o contadores públicos. Yo me inclinaba por las ciencias exactas y naturales, motivado por la buena calidad de los profesores de biología y química que tenía en el colegio. Como químico vislumbraba posibilidades laborales tanto en la industria como en la academia y rechazaba el ejercicio de la bioquímica clínica. Pero si me decidía por alguna de mis opciones la perspectiva era no volver a Necochea, todo un dilema...

■ 3. SE HACE CAMINO AL ANDAR...

Terminé el colegio en 1957 y durante 1958 permanecí en Necochea trabajando en una agencia marítima. No contaba con medios económicos para estudiar en La Plata ya que además de los gastos asociados a mi estadía en esa ciudad debía sostener a mi madre y a mi hermana. En febrero de 1959, mientras trabajaba de mozo en el Hotel Itatí, accedí a una modesta beca por un año otorgada por el Centro Universitario

Necocheense y financiada con el beneficio de los tradicionales "bailes de la primavera". Con la incertidumbre de cómo iba a continuar luego mis estudios, llegué a la entonces Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de La Plata en marzo de 1959 incorporándome al Curso de Ingreso ya iniciado, que era obligatorio, con exámenes pero no eliminatorio. Me acomodé rápidamente en el nuevo ambiente y compartí la pensión de Doña Rebeca (Calle 5 N° 630, e/44 y 45) con Juan Enrique Juszkiewicz, un compañero y amigo del bachillerato que también iniciaba estudios de Química, además de otros comprovincianos y los infaltables peruanos que abundaban en la receptiva ciudad de La Plata en esa época.

Los cursos de Licenciatura en Química eran anuales y el plan de estudios era reducido en materias (15 en total para licenciarse en 5 años). Ingresamos alrededor de 100 alumnos. Junto con la iniciación en matemáticas seguí con grandes expectativas las clases de Química General en la que se estudiaban los elementos de la fisicoquímica.



1.- En la Escuela Francesa de San Sebastián, 1950, meses antes de mi viaje a Argentina.

ca con ayuda del libro clásico de Glasstone. Era dictada por el Prof. Pedro J. Carriquiriborde, una excelente persona, muy influyente en la vida de la Facultad. Sus clases, si bien aceptables, no me entusiasaban demasiado y algo similar me pasaba con el resto de los docentes de esa cátedra (1). En ese primer año cursé también Química Inorgánica (QI) con el Prof. Vicente J. Rascio; dado que el libro de Wiberg nos dejaba un gusto a poco, algunos recurríamos al denso texto de Möeller que nos atraía para profundizar en aspectos de estructura electrónica en átomos y moléculas. El libro de Cotton/Wilkinson no existía, pues Albert Cotton lo estaba comenzando a escribir en Bs.As., como parte de su año sabático en UBA. A esa altura, algunos ya mirábamos con lupa a nuestros profesores, sobre todo en relación a sus investigaciones científicas. Nos excitaba la anunciada vuelta de Pedro J. Aymonino (PJA) luego de un posdoctorado en Alemania con sus intenciones de acoplarse a la enseñanza de la QI. Aymonino actuó como adjunto en la cátedra, hasta la renuncia de Rascio para pasar al área de industrias con lo cual Pedro fue designado titular. En resumen, mi primer año me brindó satisfacciones; terminé con las tres materias aprobadas y con muy buenas notas. Podía trabajar tranquilo durante el verano en Necochea.

Durante 1960 concursé y gané una beca en la Facultad para alumnos destacados que a su vez requiriesen apoyo económico. Más oportuno imposible, pues de otro modo hubiera debido trabajar medio día. La beca era generosa e incluía los "vales" del comedor universitario. Con ella pagaba la pensión, compraba libros y aportaba para sostener a mi familia en Necochea. Era renovable anualmente con requerimientos de promedio no menor a 7, requisito que pude cumplir hasta el final de mi carrera. Las becas beneficiaron

a varios compañeros que venían del interior en situación similar a la mía. Como requerían de una tutoría académica, con el rosarino Eduardo Varetti nos adscribimos al laboratorio de investigación de Aymonino, colaborando entre otras cosas en el montaje de un reactor cilíndrico de cobre, relleno con alambre de plata cianurada, con el cual Pedro se disponía a continuar con sus reacciones de compuestos gaseosos fluorados. En ese contexto nos fuimos interiorizando del armado de líneas de vidrio y del empleo de bombas de vacío y técnicas manométricas para controlar los sistemas reactivos. Estas actividades me resultaban algo inaccesibles, lo que atribuía a mis limitadas habilidades experimentales que contrastaban con el desempeño que observaba en Varetti. Por otra parte, apreciaba en Pedro una personalidad altiva y algo avasallante que me causaba cierta intimidación, aunque nuestra relación era siempre cordial y respetuosa.

Como becario adscripto y luego ayudante diplomado integré la cátedra de QI junto con varios compañeros destacados formando el grupo inicial de una cantera de jóvenes entusiastas a quienes Pedro supo dar cauce. Las grandes novedades estaban en la química de los compuestos de coordinación y en los conceptos modernos del enlace químico. Pedro fue un pionero en el uso del modelo del campo cristalino a su vuelta de Alemania. Enseñábamos con ayuda de varias monografías de la Editorial Reverté (F. Basolo, L. Orgel y H. B. Gray). No menos trascendente era el énfasis puesto en la química del estado sólido, en ese entonces ausente de los cursos básicos de QI en casi todo el mundo; mediante un artículo traducido del *Journal of Chemical Education* introdujimos el modelo descriptivo de los empaquetamientos compactos, que ahora figura en todos los libros de texto. El diseño de nuevos traba-

jos de laboratorio era incesante con participación de los ayudantes y de voluntarios ad-honorem que se acercaban a "la Cátedra". Todo se hacía en sana y jocosa convivencia con el personal docente auxiliar anterior que se prestó también con entusiasmo a las innovaciones. Pasaban por ese curso alrededor de 200 alumnos de Química y Bioquímica por año y se constituyó en una asignatura muy exigente, sobre todo para los bioquímicos que se orientaban hacia el ejercicio profesional pues consideraban que los contenidos eran excesivos y poco relevantes para su futuro. La labor de PJA en esta transformación docente de la QI fue extraordinaria.

Pedro Aymonino había sido el primer doctorado formado por Hans J. Schumacher (HJS), un prominente científico alemán que llegó a la Argentina en 1947 contratado por la Dirección General de Fabricaciones Militares, incorporándose a la Facultad en 1948 con la misión de dirigir y revitalizar el antiguo Instituto Superior de Investigaciones. HJS fue así un eje central de la renovación de la química en La Plata desde una fuerte plataforma fisicoquímica (2). En una detallada biografía de HJS (Arvia, 2005) se pone en contexto su gran obra de formación de científicos, quienes llegaban al Instituto desde distintos lugares del país, incluyendo Buenos Aires y Córdoba. Con el tiempo se alcanzó una gran repercusión nacional e internacional y el Instituto (luego llamado INIFTA) se convirtió en uno de los más prestigiosos de la Argentina. Los grandes cambios en la química de la década del 60 son impactantes y sus características comparativas con lo que ocurría en otras universidades del país han sido documentadas (Abiusso, 1981; Arvia y Fernández Prini, 1988a, 1988b, 1989).

Al inicio fueron también principales colaboradores de HJS los doc-

tores Juan E. Sicre y Alejandro J. Arvia y más adelante Enrique Castellano. Los trabajos del grupo de HJS versaban sobre cinética y mecanismos de reacciones en fase gaseosa, centrados en el uso de moléculas halogenadas además del ozono y otras. Con la dirección de Arvia se generó una División de Electroquímica en el Instituto en la que comenzaron a formarse doctorados ya a comienzos de la década del 60, en temas de corrosión y de cinética electroquímica en medios acuosos, no-acuosos y en sales fundidas.

■ 4. ZAS, SE METIÓ LA POLÍTICA...

Además de ser una bonita ciudad que albergaba a estudiantes universitarios de todo el país, junto a la dedicación al estudio La Plata me ofrecía otros atractivos en la década del 60, como las peñas y fiestas estudiantiles, los ciclos sabatinos de cine-arte en el Select y los espectáculos del Teatro Argentino. La vida política universitaria fue perturbada a principios de 1959 pues Fidel Castro había entrado en La Habana con su ejército rebelde y la Revolución Cubana irrumpió como una tromba. Acudí a algunas reuniones, apreciando que algo fuerte se venía en el mundo vinculado a la idea del socialismo y al bienestar de las clases populares. En el país, por otra parte, y luego de la traumática expulsión del peronismo en 1955, Arturo Frondizi se aprestaba a asumir la presidencia del país con perspectivas de cambios políticos y económicos interesantes, lo que al principio provocó cierta expectativa en la sociedad. En las universidades se vivía un clima de transformaciones académicas en el marco de los principios de la Reforma Universitaria, así como una revitalización del movimiento estudiantil que pretendía unir dichos cambios con las perspectivas político-sociales más generales que se abrían en el mundo. La Universidad

de La Plata era un bastión del reformismo, con primacía de los radicales, algunos socialistas y variantes del anarquismo (herederos de la militancia antiperonista de los 50). También incidían agrupaciones católicas bastante reaccionarias, a diferencia de los sectores humanistas de fuerte influencia en Buenos Aires. En todas las facultades era notable la emergencia de grupos juveniles que se inclinaban hacia las distintas vertientes de la izquierda. En ese marco dinámico y apasionante, muy influido por las ideas de José Ingenieros y de Aníbal Ponce, me afilié en 1961 a la Federación Juvenil Comunista. Participé en las actividades del Centro de Estudiantes, integrando agrupaciones reformistas y como Consejero de la Facultad por el claustro estudiantil. Ello me permitió conocer a mucha gente, entre quienes destaco al sanjuanino Enrique Matus uno de mis primeros compañeros en la carrera y gran amigo, y a Juan Carlos Asef, un eterno compinche con quien sigo revalorando todo ese pasado. Eric Hobsbawm, un ilustre historiador inglés, ha descrito de modo fascinante el clima de época de esos años 60 en el mundo (Hobsbawm, 1998, 2003).

Durante el resto de mi carrera de grado pude combinar una intensa motivación académica con la actividad política estudiantil. Además de mi labor en la cátedra de QI aprobé los cursos básicos de Química sin mayor dificultad ni pasión. Dado que nos defraudaban particularmente los docentes del primer curso de QO, varios acudíamos a las clases de Orfeo Orazi, un excelente profesor que enseñaba para los estudiantes de farmacia, de personalidad poco accesible con quien aprendimos los rudimentos de la resonancia magnética nuclear, totalmente ausente en las clases de Salellas. La rigidez del sistema de cátedras no propiciaba el funcionamiento adecuado de un cuerpo profesoral al no

existir el Departamento de Química. En cuarto año iniciamos entre varios una movida para activar la orientación fisicoquímica (FQ) que figuraba en los planes de estudio pero no se efectivizaba por falta de alumnos. No nos resultaban atrayentes las otras orientaciones de química biológica, analítica o industrial. Esta última era mayoritaria en las preferencias de nuestros demás compañeros. Nuestro pedido, apoyado por el Decano Humberto Giobambattista (sucedido al poco tiempo por Héctor Fasano), no había generado mayor entusiasmo en el plantel docente de FQ; en particular HJS exhortaba a que nos recibiéramos como sea y que luego trabajáramos "en serio" para una Tesis (3). No fue el caso de Arvia, quien no era muy conocido por nosotros y tenía buena fama. Al no tener "cátedra" a su cargo, la facultad le ofreció el dictado de FQ II, con lo cual nos ganamos un excelente profesor. Nos sugirió el enciclopédico libro de Möelwin Hughes como material de estudio que absorbimos como esponjas. Veíamos por primera vez un tratamiento mecánico-estadístico (4). Tuvimos además cursos especiales de matemática, física y radioquímica. No observábamos nada demasiado estimulante en el Departamento de Física, aunque también parecía incubarse una renovación académica similar a la de los químicos. Guardo un gratísimo recuerdo de esa etapa clave de mi formación y en particular del alto nivel de sociabilidad con mis compañeros y profesores, uno de cuyos ejemplos notorios eran los frecuentes partidos y torneos de fútbol en el campo de deportes anexo a la Facultad (5).

■ 5. LA TESIS DOCTORAL...

Encarar el doctorado implicaba una elección importante. Debíamos encontrar un buen grupo de investigación; no existía en La Plata la obligación de tomar cursos adicionales,



2.- Una de las jornadas futboleras en La Plata. Arriba: G. von Ellenrieder, P. Aragón, M. Blesa, P.J. Aymonino, E. Balskus, E. Baran, J. Borrajo. Abajo, JAO, un joven admirador, luego J.C. Asef y E. Varetti. De estos encuentros solían participar varios profesores: A.J. Arvia, P. Tedesco, H. Fasano, M. Roselli, etc.

una falencia notoria. Teníamos pocas opciones en esa época en contraste con lo que hoy se observa. Vista mi cercanía con PJA y más allá de mis reparos sobre su personalidad intenté trabajar con él. No funcionó, pues Pedro había completado su cuota de estudiantes de doctorado con Baran, Blesa y Varetti. De modo que, luego de descartar a HJS, solicité a Arvia el ingreso en su grupo, cosa que también hizo María Elisa Martins.

Arvia me recibió muy bien. Me apoyó para una beca de doctorado y tuve como codirectora cotidiana a la cordobesa María Cristina Giordano, todo un lujo. Cristina estaba terminando el doctorado con sus estudios de la electroquímica del yodo/ioduro en dimetilsulfóxido (dmsó). A mí me tocó encarar una reacción muy fundamental, la generación de hidrógeno en el cátodo a partir de soluciones ácidas. Las preparaba por burbujeo de cloruro de hidrógeno en el solvente anhidro. Un día, en un descuido, se me fue la mano con el burbujeo y se depositó un sólido blanco en un medio de olor nauseabundo

(en general, esas preparaciones no me generaron simpatía en mis colegas). El compuesto resultó ser un aducto novedoso ($\text{dmsó} \cdot \text{HCl}$), que pude aislar y caracterizar bien, generando así mi primera nota en *Electrochimica Acta* (Olabe y otros, 1967). Cristina regresó a Córdoba al cabo de un año incorporándose al flamante Instituto de Química (luego Facultad) en el que realizó un aporte de docencia e investigación remarkable. Por mi parte, en tres años tuve un panorama claro pues había obtenido buenos resultados aplicando técnicas apropiadas para esa época (disco rotatorio y galvanostáticas). Luego de elaborar datos e interpretar mecanismos abordé la redacción de la tesis con entusiasmo contando con la aprobación de Arvia ya desde la primera versión borrador. Esa respuesta del *chief* (así le decíamos) me sorprendió gratamente y aumentó mi autoestima. Sin embargo, no estaba del todo conforme. Percibía que con las técnicas utilizadas no había logrado una buena comprensión de lo que realmente pasaba en la interfaz electroquímica. Dedicué

el cuarto año de mi presencia en el laboratorio a mediciones complementarias incubando una seria preocupación acerca de qué hacer después de la tesis. Por razones familiares (me había casado y nacieron mis hijos Natalia, Julieta y Andrés), me resultaba muy dificultoso encarar una estadía externa prolongada, tal como se proponía la mayoría de los doctorados, de modo que conversé con Arvia acerca de la opción de continuar con su grupo en mi posdoctorado. Tenía la sensación de que mi presencia en el Instituto no era bien vista en relación a mis actividades políticas. Ante la alternativa de pasar al laboratorio de Aymonino, Arvia me respondió con una aparente obviedad: que hiciera lo que más me gustara. La pelota estaba de mi lado y yo era el que tenía que jugar.

■ 6. EL POSDOCTORADO... ¡ETAPA CRUCIAL!

Concluí que los temas y perspectivas de la electroquímica no me atraían demasiado más allá de las seguridades que me ofrecía el talento de Arvia. De modo que abandoné el INIFTA y en 1969 me incorporé al grupo de Aymonino siempre dentro de la Facultad. Ahí se vivía un buen momento, pues los tres doctorandos culminaban con éxito sus trabajos y desarrollaban estadías posdoctorales externas (6). Aymonino auspició mi presentación a una beca posdoctoral de la UNLP. Armé un plan de trabajo centrado en la preparación de un conjunto de sales de trisoxalatometalatos, cuya estructura cristalina y propiedades espectroscópicas me proponía dilucidar. Pedro acordó con la idea aunque yo tenía la percepción de que él no esperaba mucho de mí. Por ende, mi entusiasmo era acotado y me sentía algo inseguro. En un rincón de mi transitado laboratorio disponía de una mesita que embellecí con una foto de Angela Davis, miembro de

los "Panteras Negras" americanos. Destaco (entre otros) los frecuentes encuentros con José C. Pedregosa y Carlos Della Védova con quienes cultivé particular amistad. Las herramientas experimentales que utilizaba no me satisfacían: tanto los métodos de polvos en rayos X (no pude obtener cristales únicos) como las técnicas espectroscópicas en uso distaban de resultarme atractivas y útiles para mi proyecto o para capacitarme en forma cualitativamente superior. Ese panorama se complementaba con una problemática familiar compleja y con una excesiva dedicación a la política; se producían grandes movilizaciones en el país, era la época de Lanusse, el regreso de Perón con el despliegue de la Juventud Peronista, etc. Las deficiencias en mi actividad científica se evidenciaron en mi informe de actividades como consecuencia del cual la beca no me fue renovada. Ello me angustió mucho, pero en mayo de 1970 concursé y gané un cargo de JTP exclusivo en la cátedra de QI al renunciar Miguel Blesa, quien encaraba nuevos rumbos en la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la UBA.

La obtención del cargo me generó alivio y tranquilidad para consolidar mi actividad científica pero los años subsiguientes resultaron, en verdad, bastante frustrantes. Aunque disponía de algunos resultados dejé de lado los trisoxalatometalatos pues ya ese proyecto me parecía endeble, no bien motivado. Mi relación científica con Pedro era pobre. Yo reconocía que era un *posdoc* que debía mostrar autonomía e iniciativa e intentaba hacerlo pero no lograba una inserción propia en el ambiente, siendo que no intercambiaba ideas científicas significativas con mis colegas. Tampoco recuerdo sugerencias de Pedro que pudiesen encauzar positivamente mi labor posdoctoral, aparte del hecho de re-

cibir periódicamente de su parte los cuadernillos rotativos del *Current Contents* conteniendo sus llamados de atención sobre tal o cual publicación. Mi percepción era que no tenía ideas creativas interesantes para ofrecerme. A esa altura, comenzó a viajar frecuentemente al exterior visitando decenas de laboratorios. Al tiempo, Pedro abrió una interesante línea de estudio de propiedades espectroscópicas vibracionales en los isómeros de enlace del grupo nitrosilo coordinado, publicando contribuciones reconocidas internacionalmente.

Desencantado con los resultados de mi labor renové esfuerzos por encontrar temáticas novedosas y accesibles. Propuse estudiar las descomposiciones térmicas de varios "prusiatos" (especies que contienen el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ donde L puede ser NO, NH_3 , piridina, etc.) usando la flamante balanza termogravimétrica recién adquirida. Realicé estudios estequiométricos exhaustivos publicados en 1975. Pero esa temática, que tenía cierta veta interesante en la mecanística de reacciones en fase sólida no me satisfizo como perspectiva a mediano-largo plazo. Fue entonces que revisando un antiguo libro encontré datos acerca de una sal reportada como $\text{Na}_2(\text{enH})[\text{Fe}(\text{CN})_5]$, que contenía un extraño anión pentacianurado. Un rápido estudio me hizo ver que se trataba de un complejo octaédrico, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{enH})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con la etilendiamina (en) monodentada y monoprotonada que era algo original y prometía tener valor estratégico para futuras líneas de trabajo. Así publiqué mi primer trabajo de concepción y ejecución totalmente propia en el *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (Olabe y Aymonino, 1974). Moraleja: no te quejes tanto de tu "Director" pon en juego tus propias fuerzas...y si te da el cuero, fenómeno.

■ 7. BUSCANDO SOBREVIVIR....

En 1974, luego de la muerte de Perón y el gobierno de Isabel, la situación política en el país se deterioró con grandes sobresaltos. A fines de año las nuevas autoridades platenas me dejaron cesante, lo que se concretó en mayo de 1975. Se trataba de una versión en miniatura de lo que estaba pasando en la UBA. Una crónica de la situación de la ciencia en el período 1970-1979 puede leerse en la colección de la revista *Ciencia Nueva* (Ferraro, R.).

En 1975 fui contratado en la Universidad de Luján como profesor con dedicación exclusiva. Su rector, Emilio F. Mignone, un político, educador y hombre de amplia visión, me acogió junto a varios colegas en situación similar. Luján, una nueva Universidad que se proponía enseñar carreras en un nivel "terciario", pasó a convertirse en refugio de muchas personas a quienes se expulsaba de las Universidades más politizadas, principalmente Buenos Aires. Me dejaron cumplir parte de la dedicación en La Plata, lo cual me permitía estar cerca de mi familia y en el mismo laboratorio de Aymonino (!), lo que duró hasta 1977. Entonces el solemne decano J. S. W. Carozza (con quien yo había convivido cotidianamente en el laboratorio de Arvia) hizo llegar a Pedro la "sugerencia" de que desapareciera de escena. No era el único que según parece seguía molestando, también le tocó a Guillermo Urrutia. Como el horno no estaba para bollos, acaté...

Los años duros de sobrevivencia durante 1975-1980 fueron, paradójicamente, muy productivos en mi labor científica. Poco antes de mi cesantía Miguel Blesa propuso estudiar la cinética de la reacción de sustitución de la etilendiamina en el nuevo complejo. Miguel conocía los excelentes trabajos cinéticos de

Henrique Toma en San Pablo con los prusiatos (los parientes pobres de las penta-aminas de rutenio, según escribía Taube). Publicamos en Dalton Transactions, una revista muy prestigiosa en el campo de la QI (Blesa y otros, 1976), marcando el inicio de las investigaciones mecanísticas en compuestos de coordinación en el "grupo de Aymonino". Estas se vieron impulsadas por la incorporación del tucumano Néstor Katz como estudiante de doctorado de Aymonino. A mi propuesta, Néstor comenzó preparando una sal de hidracinio y luego realizó una labor admirable estudiando cinéticas y mecanismos de disociación en una serie de aminas y diaminas que redundó en varias publicaciones, entre las cuales destaco la de *Inorganic Chemistry* (Katz, Aymonino y otros, 1978), y la de *J. Chem. Soc. Dalton* (Katz, Blesa y otros, 1978). En estos trabajos Miguel era principal inspirador, el que aportaba las ideas clave para la interpretación de los resultados. En momento oportuno extrajo de su galería el modelo de Caldin y Benetto y los artículos de Tom Swaddle, generando una interpretación razonable de los parámetros de activación en las reacciones de disociación que aparentemente eran controladas por fenómenos de solvatación.

El periodo 1978-1980 fue particularmente traumático para mí pues no podía entrar a la Facultad en La Plata. En Luján abordé el inicio de investigaciones en tecnología de alimentos, obteniendo subsidios y formando un grupo incipiente. Sin embargo, no fue un emprendimiento exitoso, principalmente porque no me sentía motivado por la temática. Aunque el estado de cosas interno en la UNLu era tolerable para mí, la situación con los secuestros y asesinatos era muy crítica en el país; la desaparición de Mónica C. Mignone, hija de Emilio y docente en Luján nos golpeó de cerca en el marco de un terror cotidiano. Sin poder traba-

jar en lo que me gustaba, en 1979 ocurrió un episodio inusitado: el intento de cierre de la Universidad de Luján por parte de Videla y su ministro Llerena Amadeo, un hombre ligado a las ramas extremas del catolicismo integrista. Ello activó mis reflejos políticos, de modo que contribuí a generar un amplio movimiento de resistencia que alcanzó cierta repercusión nacional. También en Luján cultivé muchas amistades de las cuales destaco mi relación con Enrique Fliess. No pudimos impedir el cierre. El interventor-liquidador designado en la UNLu, Dr. C. Sanahuja, era Decano de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de UBA. Llegué a entrevistarle pues dijeron que algunos investigadores podrían localizarse en esa Facultad. Los servicios de informaciones dijeron no, de modo que se frustró lo que podría haber sido una situación más insólita que la de La Plata, trabajar junto a Miguel en la UBA...A modo de consuelo, consolidamos nuestros intereses científicos comunes en el FCG Roca, donde ambos solíamos confluír en el trayecto Buenos Aires-La Plata (7). En cuanto a la UNLu fue recuperada durante el gobierno de Alfonsín siendo precisamente Enrique Fliess su Rector normalizador.

■ 8. AHORA SÍ, A INDEPENDIZARME EN SERIO...ME VOY A MAR DEL PLATA

Suelen decir que no hay mal que por bien no venga, de modo que en octubre de 1980 me trasladé a Mar del Plata como Profesor Titular de dedicación exclusiva en la Facultad de Ciencias Exactas de la UNMDP, luego de unos meses de pasantía en la naciente Universidad de Lomas de Zamora donde fui albergado generosamente por el Dr. Jorge Herkovits.

A pesar del drama nacional Mar del Plata me ofrecía mucho, comenzando por un ambiente de trabajo

alentador y un Decano de Facultad, el Ing. A. Di Marco, que resultó decisivo para mi contratación, luego de la tarjeta amarilla que en la tramitación inicial de ingreso me había sacado el Servicio de Informaciones de la Armada que controlaba esa Universidad (y también la de La Plata).

En Mar del Plata existía una interesante situación, creada por la radicación reciente de químicos muy talentosos formados en Buenos Aires o La Plata (Agustín Colussi, Daniel Löffler, Roberto Williams) que buscaban abrir caminos científicos nuevos, además de V. Amorebieta, J. Borrajo, L. Gentil, L. Perissinotti, D. Resasco, Susana Rosso y otros; también habían llegado varios bioquímicos prestigiosos. Acababa de crearse la Licenciatura en Ciencias Químicas, con un ingreso de alrededor de 30 alumnos anuales y comenzaron a formarse buenos graduados, a los cuales tuve el placer de enseñar los principios de la QI. Yo trabajaba centralmente en la Facultad de Ingeniería y Luis Gentil resultó ser un colaborador docente y científico crucial en esos años sin el cual difícilmente hubiera podido arrancar tan bien. Los laboratorios de trabajo eran muy precarios para el trabajo científico y sólo contábamos con un espectrofotómetro UV-vis. Los recursos económicos para bienes de consumo eran nulos al principio y fueron algo mejorados con un apoyo modesto por parte de la UNMDP. Recibí entonces la visita científica del Profesor alemán Rudiger Mews que resultó muy oportuna pues me regaló unos cuantos gramos de tricloruro de rutenio.

Estaba cumpliendo mis 40 años y ahora sí (más vale tarde...) me imponía encarar una etapa con clara responsabilidad en la formación de un nuevo grupo de investigación. Con mi bagaje de idas y vueltas en la selección de temas de trabajo, con-



3.- En 1981, al cumplir 40 años, recién llegado a Mar del Plata, rodeado por Teresita Cuadrado (gran animadora), Alicia Fraga, Mirta Aranguren, Roberto Williams, Beto Adabbo y otros compañeros.

centré la mirada en la química del grupo nitrosilo, elaborando un plan de largo alcance que debía iniciarse por la preparación de los análogos del ion nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, utilizando rutenio u osmio como centros, en lugar del hierro. Si tenía éxito, preveía poder abrir una amplia avenida de generación de nuevos compuestos por ataque del grupo nitrosilo y su reemplazo por otras moléculas pequeñas coordinadas. De esa manera me proponía contribuir a una mejor comprensión de la química comparativa de iones complejos con centros metálicos de las tres series de transición, un objetivo de naturaleza fundamental del cual no existían ejemplos apropiados en la literatura con excepción de las series de las pentaminas $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ con $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ y L variable. Al poco tiempo de comenzar, Luis Gentil logró obtener los tan buscados cristales del $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cuando los observé se me iluminó el presente y el futuro. Su identidad fue evidenciada mediante el espectro de infrarrojo y luego confirmada por mediciones de rayos X. Publicamos el trabajo en *Inorganic Chemistry*

(Olabe y otros, 1984). Previamente habíamos publicado con Hugo Zerga acerca del mecanismo de descomposición térmica en solución del ion acuopentacianoferrato(II), un intermediario clave en la química de los prusiatos (Olabe y Zerga, 1983). Recibí entonces la visita de otro profesor alemán, Achim Müller, con quien intercambié buenas ideas; según pude enterarme, elaboró un buen informe al CONICET acerca de mi incipiente labor en Mar del Plata.

Para esa época, estudiando la cinética de disociación de la hidracina coordinada al pentacianoferrato observé colores extrañamente rojizos en mis soluciones de trabajo que distaban de ser rigurosamente anaeróbicas. Ese fue el germen de una muy buena colaboración con Miguel, enmarcada en la tesis que iniciaba Irene Funai en Buenos Aires comprendiendo las reacciones de ligandos coordinados. El color rojo se debía a la interacción del hierro con el diazeno (N_2H_2), un compuesto inestable que se estabiliza por oxidación de la hidracina coordinada (Funai y otros, 1989). Toda una nueva veta a explorar: las reacciones

de ligandos coordinados con el oxígeno, de gran interés bioinorgánico.

La vuelta de la democracia en 1983 me encontró en Mar del Plata en medio de grandes satisfacciones en lo personal (incluyo los muchos compañeros y amigos) al evaluar que estaba logrando mis propósitos iniciales. Se trataba de reconocer mis aptitudes para la actividad científica y mostrar que podía planear trabajos, ejecutarlos y publicarlos. Yo agregaba a eso la necesidad de tener motivaciones precisas en la selección de temas de estudio, formulando e intentando dilucidar preguntas importantes. Con ello aspiraba al acceso a revistas de alta calidad, con evaluadores rigurosos y demandantes (más adelante se comenzó a hablar del índice de "impacto"). Todo lo anterior implicaba un condicionamiento para poder ser bien reconocido por la comunidad de pares que más se destacaban tanto dentro pero, sobre todo, fuera del país. En este período recibí en el grupo a dos recién egresados de la Licenciatura, Alberto Chevalier y Alejandra Almaraz, con quienes concreté mis dos primeras direcciones de tesis doctorales e incorporé ocasionalmente al grupo a otros miembros del personal auxiliar full-time.

■ 9. DIOS ATIENDE EN BUENOS AIRES...

A fines de 1985 comenzó a gestarse un nuevo cambio en mi vida, pues acepté el ofrecimiento de integrar el cuerpo de profesores en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA (FCEN). Ello ocurrió junto a la gran satisfacción de haber podido ingresar al CONICET como Investigador Independiente (8). La vuelta de la democracia en el país y en la UBA encontró al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAQF) en la necesidad

de recuperar el brillante prestigio docente y científico adquirido en el período de fines de la década del 50 y principios del 60, interrumpido por los episodios transcurridos luego de la "Noche de los bastones largos" en 1966. Roberto Fernández Prini tomó el liderazgo académico del nuevo desafío. Lo hizo con gran dedicación personal, pues continuó trabajando en la Comisión Nacional de Energía Atómica. En situación similar, Miguel asumió el compromiso de hacer renacer la QI en la UBA. En ese contexto, mi decisión de radicarme en Buenos Aires iba a constituir un aporte significativo dentro del grupo de los primeros profesores con dedicación exclusiva tan necesarios para el trabajo cotidiano de reestructuración académica que se vislumbraba en el DQIAQF. Otra vez debía comenzar a diseñar planes y montar laboratorios casi desde cero pero en un clima que me resultaba desafiante y muy atractivo.

A nivel de mi vida personal, la vuelta a Buenos Aires se tradujo en un mayor acercamiento a mis hijos, además del encuentro con Silvia.

En la FCEN concursé rápidamente un cargo de Titular interino en 1986, que luego validé en concurso regular a fines de 1987. Pasaron 25 años hasta mi jubilación en el 2011, con la satisfacción especial de haber ejercido durante dos períodos como Vice-Decano de la FCEN, acompañando al Decano Eduardo F. Recondo. Recibí varios reconocimientos en el país, entre ellos el Premio Konex 2003 por la labor realizada en Química durante la década anterior que compartí con varios colegas. El CONICET me honró con la máxima categoría de Investigador Superior en el 2007. Fue un placer el compartir con colegas y discípulos una labor político-académica intensa, tanto a nivel de la FCEN como en la reconstrucción docente en el DQIAQF, y en la investigación científica relacionada con la creación del INQUIMAE en el que sigo actualmente contratado por CONICET.

La construcción científica al inicio estuvo llena de problemas vistas las carencias de infraestructura y dinero. La UBA comenzó una política de apoyo a la ciencia, centrada en

becas y en subsidios modestos para consumo. Con el CONICET tuvimos serios problemas en los 90 cuando en la institución se manifestó transitoriamente la reincidencia de grupos que habían sido protagonistas centrales en la época de la dictadura (Núñez y Orione, 1993). La Comisión de Química, encabezada por Alcira Battle, nos negó subsidios de apoyo a la mayoría de los grupos del DQIAQF. Posteriormente la situación con CONICET mejoró a lo que debe agregarse el significativo apoyo que se recibió del gobierno alemán. En los difíciles momentos iniciales se me acercaron Luis Baraldo y Fabio Cukiernik, flamantes egresados de FCEN, que buscaban lo nuevo. Luis fue mi primer testista y Fabio se mudó a Grenoble, donde se doctoró para luego volver; ambos son puntales del actual DQIAQF. Otro precursor y animador de la construcción inicial de mi laboratorio fue Vicente Povse, llegado desde San Luis, que sigue cumpliendo funciones importantes en el Instituto. Durante mi periodo en el DQIAQF desarrollé extensamente mis proyectos. Mi estrategia era la de



4.- Visita de Albert Haim a Buenos Aires en 1987, junto con Miguel Blesa (centro) y mis dos primeros colaboradores porteños, Fabio Cukiernik y Luis Baraldo (derecha).

generar un grupo con fuerte capacidad de síntesis retomando las ideas esbozadas en Mar del Plata. Había producido buenos avances con los compuestos de rutenio, que debía continuar, y me proponía comenzar con los de osmio. Visualizaba una muy buena perspectiva en relación a la repercusión de mis trabajos. Desarrollé mis primeras colaboraciones en INQUIMAE con Darío Estrin, que se iniciaba en la química computacional, entre las que destaco un trabajo muy citado acerca de los efectos de solvente en las propiedades del ion nitroprusiato (Estrin y otros, 1996). Luego colaboré también con Fabio Doctorovich, Daniel Murgida y más recientemente con Sara Bari. Inicié una fructífera colaboración con Valentín Amorebieta, de la UNMDP y retomé la relación científica con Néstor Katz y su grupo tucumano (García Posse y otros, 1995; Fagalde y otros, 1998). Internacionalmente pude colaborar con Albert Haim (Stony Brook), Wolfgang Kaim (Stuttgart), Rudi van Eldik (Erlangen) y más acotadamente con Silvia Braslavsky en Muelheim y establecí contactos estrechos con científicos reconocidos como Thomas J. Meyer, Barry Lever, Norman Sutin y Karl Wieghardt. En sus laboratorios se perfeccionaron varios de mis estudiantes de doctorado porteños (Baraldo, Slep, Parise, Roncaroli, Videla). Albert Haim me recibió por tres meses en su laboratorio en 1989 (mi única estadía externa "prolongada") y como resultado de ella desarrollé trabajos posteriores en Buenos Aires alrededor de la temática de la transferencia electrónica intramolecular (Olabe, 1989; Parise y otros, 1996; Forlano y otros, 1997, 1998). La colaboración con W. Kaim fue particularmente valiosa y prolongada y se reflejó en muchas contribuciones entre las que destaco los trabajos sobre los análogos del complejo de "Creutz-Taube", $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$

(pz = pirazina), obtenidos utilizando los fragmentos pentacianurados en lugar de las pentaaminas. Los nuevos complejos de valencia mixta (tanto con Fe, Ru y Os) mostraron notorio solvatocromismo y el grado de delocalización electrónica aumentaba al ir del agua hacia solventes apróticos debido a las interacciones específicas entre los cianuros y el solvente (Hornung y otros, 1998; Ketterle y otros, 1999; Scheiring y otros, 2000). De mi relación con Rudi van Eldik destaco la excelente labor de Federico Roncaroli por vía de una tesis de dirección compartida. Publicamos buenos trabajos mecanísticos acerca de la coordinación del NO en los cianoferratos (Roncaroli y otros, 2002; 2003; 2005). Federico llevó a cabo además un muy buen trabajo con las reacciones de adición de bases (hidroxilo y tiolatos) al grupo nitrosilo (Roncaroli, Ruggiero y otros, 2002; Roncaroli y Olabe, 2005). Mariela Videla contribuyó con un renovado aporte a la reactividad del oxígeno

frente a complejos nitrosilados y efectivizó una incipiente incursión fotoquímica en Muelheim, mediante una tesis de dirección compartida con Silvia (Videla y otros, 2005). Silvia Braslavsky ha sido una gran colaboradora de INQUIMAE en aspectos científicos y de gestión y me ha resultado un placer mantener diálogos con ella en sus periódicas visitas a Buenos Aires.

Fruto de todo ese esfuerzo dirigido, creo haber logrado un buen reconocimiento internacional, lo cual se relaciona esencialmente con las publicaciones y con mi exposición regular en los congresos de química de coordinación (ICCC), así como en algunas Conferencias Gordon sobre mecanismos de reacción inorgánicos. Por cierto, en alguno de esos viajes, pude reencontrarme con San Sebastián luego de muchos años, con la satisfacción de dictar una Conferencia en la sede de la Universidad del País Vasco.



5.- En la inolvidable ICCC de Florencia, 1998, con Leo Slep y PJA a mi izquierda, y Néstor Katz e Ivano Bertini (Chairman de la conferencia y notorio referente en las técnicas de RMN en compuestos de coordinación) a mi derecha. Abajo: Alejandro (Tato) Vila, Alejandro Parise y Fabio Cukiernik.

Algunas de mis contribuciones han sido reconocidas como de interés general para los químicos al ser publicadas en *Journal of the American Chemical Society* (Chevalier y otros, 2000; Slep y Olabe, 2001; Gutiérrez y otros, 2002; Alluisetti y otros, 2004; Videla y otros, 2007) y en algún caso en *Chemistry, A European Journal* (Quiroga y otros, 2011) y en *Angewandte Chemie* (Montenegro y otros, 2009). Publiqué varios trabajos de revisión y capítulos de libros por invitación en editoriales prestigiosas (Baraldo y otros, 2001; Olabe y Slep, 2003; Olabe, 2004, 2008 y 2010); Roncaroli y otros, 2007). Desde luego, debo destacar el privilegio de recibir estudiantes de doctorado muy buenos. Las tesis de Luis Baraldo y Leo Slep fueron distinguidas por la AAIFQ (Premio HJS), y la de Paula Forlano por la AQA. Paula inició una nueva línea de trabajos preparando compuestos bimetálicos puenteados por el cianuro, un tema que alcanzó gran desarrollo internacional (particularmente en relación a las propiedades magnéticas y ópticas) y que varios continúan actual-

mente en el laboratorio (Forlano y otros, 1997, 1998). Luis logró sintetizar el $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por vía fotoquímica (Baraldo y otros, 1994) abriendo así el camino para los desarrollos en la química del osmio, luego protagonizados principalmente por Leo (Slep y otros, 1996, 1999; Slep y Olabe, 2001). Todos mis doctorados continúan realizando una calificada labor en la academia o en la industria (Paula, Mariela). Más recientemente, fue un placer colaborar en el trabajo doctoral de Nicolás Osa Codesido (2012, dirigido por Leo Slep) y codirigir la Tesis de Andrea Montenegro junto con Sara Bari. Con Leo, Sara y Fabio Doctorovich sigo compartiendo el interés en los metalonitrosilos que mantiene vivo mi entusiasmo vista la larga proyección a futuro que ofrece esa temática (9).

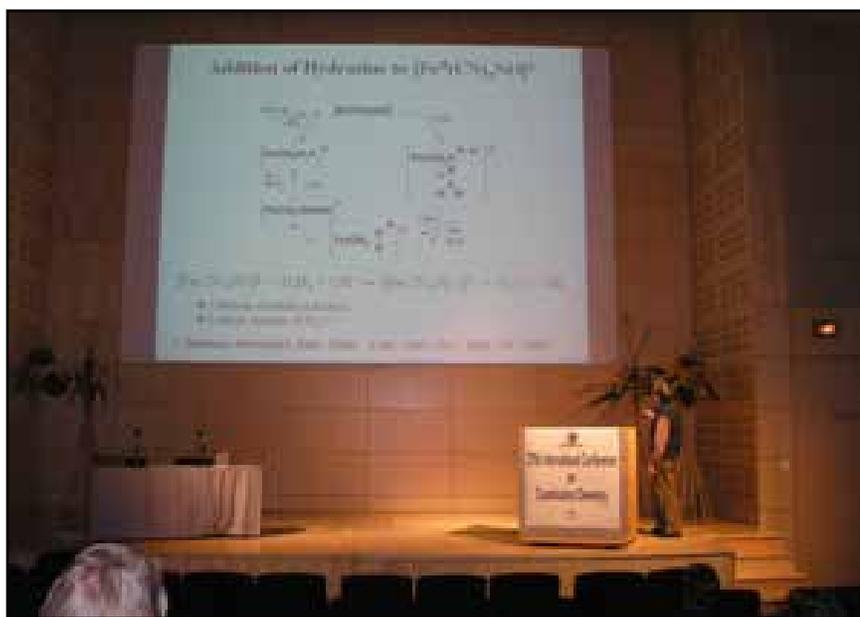
A modo de resumen, considero que en el marco de las diversas y complejas circunstancias que marcaron mi vida personal, puedo estar orgulloso de mi trayectoria científica, desde los comienzos

en La Plata hasta las satisfacciones que me ha deparado mi trabajo en la UBA. Si algo quisiera recalcar es mi contribución para consolidar la identidad de la Química Inorgánica en la Argentina, batalla iniciada por Aymonino en La Plata, que ha transcurrido en el marco de una sana polémica por diferenciarla dentro del "mar de la fisicoquímica". Algo que me resulta sorprendente es que más allá de los diferentes contextos, las aspiraciones de los jóvenes hoy en día al proponerse iniciar sus carreras sean tan parecidas a las que yo he vivido. Y que los dilemas a resolver en las diferentes etapas de avance de un científico en su carrera sean muy similares. Los problemas vinculados con la política y la organización del trabajo científico siguen tan vigentes como los que se discutían en los 70, tal el caso del énfasis actual en la transferencia de los conocimientos a la sociedad (Ferraro, 1970-1979). Si bien esta reseña no se propone analizar los grandes cambios que han ocurrido en la naturaleza de la actividad química y científica en general a lo largo de los aproximados 50 años considerados, cabe acotar que han sido tan impactantes como los que hoy se vislumbran a futuro (Blesa y Olabe, 2011). En el campo de la química hay mucho de nuevo en la diversidad temática que se cultiva hoy, con una creciente actividad interdisciplinaria y un amplio desarrollo a lo largo de todo el país.

■ BIBLIOGRAFÍA

Abiusso N.G. "Evolución de las ciencias en la República Argentina, 1923-1972", Anales de la Sociedad Científica Argentina, **Tomo IX:** Química, 1981.

Alluisetti G.E., Almaraz A.E., Amorebieta V.T., Doctorovich F. y Olabe J.A. (2004) "Metal Catalyzed Anaerobic Disproportionation of



6.- Exponiendo en la 37ª ICCA de Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2006, como Conferencista Invitado. La proyección ilustra uno de mis trabajos preferidos.



7. Enorme gratificación en mi primer retorno a Europa luego de 40 años. En San Sebastián, visitando la Escuela Francesa donde había sido alumno.

Hydroxylamine. Role of Diazene and Nitroxyl Intermediates in the Formation of N_2 , N_2O , NO^+ and NH_3 , J. Am. Chem. Soc. **126**, 13432-13442.

Arvia A.J. (2005) "Hans Joachim Schumacher, Homage at the Centennial of his Birth", The Journal of the Argentine Chemical Society, **93**, N° 4/6, 43-79.

Arvia A.J. y Fernández Prini, R. "Breve reseña histórica de la fisicoquímica en la Argentina",

(1988a) Actividad (a) No. **3**, p.5-9; (1988b) No. **4**, p.32-33; (1989c) No. **5/6**, p.45-46.

Baraldo L.M., Bessega M.S., Rigotti G.E. y Olabe J.A. (1994) "Crystal and Molecular Structure, Spectroscopic Properties and Electrophilic Reactivity of Sodium Pentacyanonitrosylsulfate(II) Dihydrate", Inorg. Chem., **33**, 5890-5896.

Baraldo L.M., Forlano P., Parise A.R., Slep L.D. y Olabe J.A. (2001)

"Advances in the coordination chemistry of $[M(CN)_5L]^n$ ions ($M = Fe, Ru, Os$)", Coord. Chem. Rev., **219-221**, 881-921.

Blesa M.A. y Olabe J.A. (2011) "La Química del Futuro", Ciencia e Investigación **61** (4), 29-76.

Blesa M.A., Olabe J.A. y Aymonino, P.J. (1976) "Kinetics and Mechanism of Ethylenediamine Exchange in $[Fe(CN)_5en]^n$ Complexes", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1196-1199.

CONICET (1989), Serie de Documentos de "Aportes para una Memoria (enero 1984-julio 1988)"

Chevalier A.A., Gentil L.A., Amorebieta V.T., Gutiérrez M.M. y Olabe J.A. (2000) "The Catalytic Reduction of Nitrite. Metal Coordination and Reaction of Nitrosyl with Hydrazine: Two-Electron Oxidants Can Also Lead to Ammonia", J. Am. Chem. Soc., **122**, 11238-11239.

Estrin D.A., Baraldo L.M., Slep L.D., Barja B.C., Olabe J.A., Paglieri L. y Corongiu G., "Theoretical and Experimental Study of Medium Effects on the Structure and Spectroscopy of the $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ Ion", Inorg. Chem., **35**, 3897-3903.

Fagalde F., Katz N.E., Povse V.G. y Olabe J.A. (1998) "Kinetics and Mechanism of the Redox Reactions of Dinuclear Complexes $[X_nRu^{II}-L-Ru^{II}(NH_3)_5]^n$ ($X =$ polypyridines; $L =$ cyanide and N -heterocyclic ligands) with Peroxydisulfate", Polyhedron, **18**, 25-31.

Ferraro R. (1970-1979), Edición digitalizada de la revista "Ciencia Nueva", en <http://www.ciencia-nueva.com>

- Forlano P., Parise A.R. y Olabe J.A. (1998) "Remote Control of NO Reactivity through Redox Switching in Dinuclear Cyano-Bridged Complexes", *Inorg. Chem.*, **37**, 6406-6407.
- Forlano P., Parise A.R., Videla M. y Olabe J.A. (1997) "Intramolecular Electron-Transfer Assistance in the Redox Reaction of (μ -cyano) pentaammineruthenium(III) Pentacyanoferrate(II). The Role of Electronic Isomer and of the Specific Donor-Acceptor Interactions", *Inorg. Chem.*, **36**, 5642-5644.
- Funai I.A., Blesa M.A. y Olabe J.A. (1989) "Hydrazine autoxidation in solution: catalysis by pentacyanoferrate(II)", *Polyhedron*, **8**, 419-426.
- García Posse M.E., Katz N.E., Baraldo L.M., Polonuer D.D., Colombano C.G. y Olabe J.A., "Comparative Bonding and Photophysical Properties of 2,2'-Bipyridine and 2,2'-Bipyrazine in Tetracyano Complexes Containing Ruthenium and Osmium", *Inorg. Chem.* **34**, 1830-1835.
- Cutiérrez M.M., Amorebieta V.T., Estiú G.L. y Olabe J.A. (2002) "The Electrophilic Reactions of Pentacyanonitrosylferrate(II) with Hydrazines and Substituted Derivatives. Catalytic Reduction of Nitrite and Theoretical Prediction of η^1 -, η^2 -N₂O Bound Intermediates", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10307-10319.
- Hobsbawm E. (1998) "Historia del Siglo XX", Crítica, Barcelona.
- Hobsbawm E. (2003) "Años Interesantes. Una vida en el siglo XX", Crítica, Barcelona.
- Hornung F., Baumann F., Kaim W., Olabe J.A., Slep L.D. y Fiedler J. (1998) "Spectroelectrochemical Characterization of the Two-Step Redox System (m -pz) (Os(CN)₅)₂ⁿ⁻, n = 4,5,6; pz = pyrazine. Similarities and Differences in relation to the Creutz-Taube System", *Inorg. Chem.*, **37**, 311-316.
- Katz N.E., Aymonino P.J., Blesa M.A. y Olabe J.A. (1978) "Influence of ligand-water interactions on the aquation of pentacyano(saturated amine) ferrate(II)", *Inorg. Chem.*, **17**, 556-559.
- Katz N.E., Blesa M.A., Olabe J.A. y Aymonino P.J. (1978) "Solvation effects on the kinetics of diamine replacement in pentacyanodiamineferrate(II) complexes", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1603-1606.
- Ketterle M., Kaim W., Olabe J.A., Parise A.R. y Fiedler J. (1999) "Widely Differing Stabilities of Molecule-Bridged Cyanodiiron (III,II) Species in Non-Aqueous Solvents", *Inorg. Chim. Acta*, **291**, 66-73.
- Montenegro A.C., Amorebieta V.T., Slep L.D., Martín D.F., Roncaroli F., Murgida D.H., Bari S.E. y Olabe J.A. (2009) "Three Redox States of Nitrosyl: NO⁺, NO[•] and NO⁻/HNO Interconvert Reversibly on the Same Pentacyanoferrate(II) Platform" *Angew. Chem. Int. Ed.* **48/23**, 4213-4216.
- Núñez S. y Orione J. (1993) "Disparen contra la Ciencia", Espasa Hoy.
- Olabe J.A. (2004) "Redox Reactivity of Coordinated Ligands in Pentacyano(L)Ferrate Complexes", *Adv. Inorg. Chem.* **55**, 61-126.
- Olabe J.A. (2008) "The coordination chemistry of nitrosyl in cyanoferrates. An exhibit of bioinorganic relevant reactions" (Perspective Article) *Dalton Transactions*, 3633-3648.
- Olabe J.A. (2010) "Chemistry of Bound Nitrogen Monoxide and Related Redox Reactions", en *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes, and Applications*, A. Bakac, Ed., Wiley, Cap. 7, (ISBN 0470224207).
- Olabe J.A. y Aymonino P.J. (1974) "Some properties of the monodentate monoprotinated ethylenediamine complex salt: Na₂[Fe(CN)₅enH].6H₂O", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1221-1226.
- Olabe J.A., Gentil L.A., Rigotti G. y Navaza A. (1984) "Crystal and Molecular Structure of sodium pentacyanonitrosylruthenate(II) dihydrate, spectroscopic properties and reactivity", *Inorg. Chem.*, **23**, 4297-4302.
- Olabe J.A., Giordano M.C. y Arvía A.J. (1967) "Some properties of solutions of hydrogen chloride in dimethylsulphoxide", *Electrochimica Acta* **12**, 907-908.
- Olabe J.A. y Haim A. (1989) "An example of intramolecular electron transfer assistance in a bimolecular redox reaction: peroxodisulfate oxidation of (μ -1,2-bis(4-pyridil)ethane) pentammine-ruthenium(III) pentacyanoferrate(II) via its electronic isomer", *Inorg. Chem.*, **28**, 3277-3278.
- Olabe J.A. y Slep L.D. (2003) "Reactivity and Structure of Complexes of Small Molecules: Nitric and Nitrous Oxide", en:

- Comprehensive Coordination Chemistry II, From Biology to Nanotechnology, J.A. Mc Cleverty y T.J. Meyer, Eds., Obra en 10 Volúmenes, Pergamon, Vol. 1, Section III, Cap. 1.31, 603-623.
- Olabe J.A. y Zerga H.O. (1983) "Thermal Decomposition of the aquopentacyanoferrate(II) ion in aqueous solution", *Inorg. Chem.*, **22**, 4156-4158.
- Parise A.R., Baraldo L.M. y Olabe J.A. (1996) "Electronic Structure and Substitution and Redox Reactivity of Imidazolate-Bridged Complexes of Pentacyanoferrate and Pentaammineruthenium", *Inorg. Chem.*, **35**, 5080-5086.
- Potash R.A. y Rodríguez C. (1999) "El empleo en el ejército argentino de nazis y otros científicos y técnicos extranjeros, 1943-1955", *Estudios Migratorios Latinoamericanos*, **43**, 261-276.
- Quiroga S.L., Almaraz A.E., Amorebieta V.T., Perissinotti L.L. y Olabe J.A. (2011) "Addition and Redox Reactivity of Hydrogen Sulfides (H_2S/HS^-) with Nitroprusside. New Chemistry of Nitrososulfide Ligands", *Chem. Eur. J.*, **17** (15), 4145-4156.
- Roncaroli, F. y Olabe J.A. (2005) "The Reactions of Nitrosyl-Complexes with Cysteine", *Inorg. Chem.*, **44**, 4719-4727.
- Roncaroli F., Olabe J.A. y van Eldik R. (2002) "Kinetics and Mechanism of the Formation of Nitroprusside from Aquapentacyanoferrate(III) and NO: Complex-Formation is Controlled by Outer-Sphere Electron Transfer", *Inorg. Chem.*, **41**, 5417-5425.
- Roncaroli F., Olabe J.A. y van Eldik, R. (2003) "Kinetics and Mechanism of the Interaction of Nitric Oxide with Pentacyanoferrate(II). Formation and Dissociation of $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ ", *Inorg. Chem.*, **42**, 4179-4189.
- Roncaroli F., Ruggiero M.E., Franco D.W., Estiú G.L. y Olabe J.A. (2002) "Kinetic, Mechanistic and DFT Study of the Electrophilic Reactions of Nitrosyl Complexes with Hydroxide", *Inorg. Chem.*, **41**, 5760-5769
- Roncaroli F., van Eldik, R. y Olabe J.A. (2005) "Release of NO from Reduced Nitroprusside Ion. Iron-Dinitrosyl Formation and NO-Disproportionation Reactions", *Inorg. Chem.*, **44**, 2781-2790.
- Roncaroli F., Videla M., Slep L.D. y Olabe J.A. (2007) "New Features on the Redox Coordination Chemistry of Metal Nitrosyls $\{(M-NO^+; M-NO^*; M-NO/HNO)\}^+$ ", *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1903-1930.
- Scheiring T., Kaim W., Olabe J.A., Parise A.R. y Fiedler J. (2000) "The valence-localized decacyanodiruthenium(III,II) analogue of the Creutz-Taube ion. Completing the full d^5/d^6 triad $[(NC)_5M(m-pz)M(CN)_5]^{5+}$, $M = Fe, Ru, Os$; $pz = pyrazine$ ", *Inorg. Chim. Acta*, **300-302**, 125-130.
- Slep L.D., Baraldo L.M. y Olabe J.A. (1996) "Synthesis and Electronic Structure of Pentacyanoosmate(II) Complexes with N-Heterocyclic Ligands", *Inorg. Chem.* **35**, 6327-6333.
- Slep L.D. y Olabe J.A. (2001) "Charge Transfer Spectroscopy in Low-Spin d^6 Pentacyano- and Pentaammine-Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7186-7187.
- Slep L.D., Pollak S. y Olabe J.A. (1999) "Basicity of Coordinated Pyrazine and Bonding Interactions with $M^{II}(CN)_5^{3-}$ Fragments ($M = Fe, Ru, Os$)", *Inorg. Chem.*, **38**, 4369-4371.
- Videla M., Braslavsky S.E. y Olabe J.A. (2005) "The photorelease of nitrogen monoxide (NO) from pentacyanonitrosyl coordination compounds", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**, 75-82.
- Videla M., Roncaroli F., Slep L.D. y Olabe, J.A. (2007) "Reactivity of Reduced Nitroprusside, $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$, toward Oxygen", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 278-279.

■ NOTAS

1. A fines de los 50, la enseñanza de la química en La Plata estaba principalmente a cargo de profesores que cultivaban los aspectos de aplicación de la disciplina, sea en el campo de los materiales, alimentos, forense, etc. Además de Química General, otras cátedras troncales eran ocupadas por Vicente J. Rascio (Inorgánica), Luis Mennucci y Raúl Manuele (Analíticas), Juan B. Salellas y Roger Rabassa (Orgánicas) y Enrique Castellano/Juan Sicre/Hans Schumacher (Físicoquímica). Excepto en FQ, los docentes trabajaban en la Facultad con tiempo parcial; varios de ellos lo hacían también en el LEMIT, una dependencia provincial de investigaciones tecnológicas. Las características académicas de este grupo dirigente (incluyo a los Decanos de esa época) se correspondían con la situación general de la Química en el país, históricamente conformada (Abiusso, 1981), y hay que decir que fueron impulsores de la modernización, promoviendo la incorporación de Orfeo Orazi en

Orgánica y Hans J. Schumacher en Físicoquímica. Más adelante la Facultad contrató a Gabriel Favelukes en Bioquímica. El área de Industrias también recibió apoyo en los 60 con la llegada de Roberto Cunningham, Rodolfo Ertola y Jorge Ronco, éste último con importante actividad de gestión. Eran tiempos de creación del CONICET y del régimen de dedicación exclusiva en las Universidades. La Plata se “benefició” en los 60 del éxodo interno desde Bs.As. Las áreas de Matemáticas y Física también se vieron fortalecidas con la presencia de Víctor Yohay, Juan J. Giambiagi y Carlos Bollini, entre otros colegas que pudieron hallar un terreno más fértil para cultivar ideas en la (más “liberal”) UNLP que en la conflictiva UBA. Claro que eso se terminó en 1975...

2. Hans Joachim Schumacher (1904-1985) se había desempeñado en la Universidad de Berlín, donde alcanzó la posición de *Privatdozent* en 1932 y la cátedra de Fotoquímica en 1933. En 1934 se trasladó a la Universidad de Frankfurt, donde llegó a profesor de máxima categoría, Director del Instituto de Físicoquímica y Decano. Hasta 1942 desarrolló importantes trabajos en el campo de la cinética química con gran reconocimiento internacional, y desempeñó funciones de asesor del Ejército, de la Fuerza Aérea y de importantes industrias alemanas entre ellas I.G. Farben. En 1944, antes del fin de la guerra, el Instituto de Frankfurt fue destruido por un bombardeo de los aliados. HJS se sentía muy orgulloso por la labor realizada a esa altura de su vida. Qué más podía pretender, decía (*viz.*, Arvia, 2005). Me resultó sorprendente no encontrar en esa referencia comentario algu-

no acerca de la tragedia contemporánea desencadenada. HJS se había afiliado tempranamente al partido nazi (NSDAP) en Berlín, en 1932 (Potash y Rodríguez, 1999) y existe cierta oscuridad acerca del rol que pueda haber cumplido más adelante, moviéndose en los altos niveles del régimen. Cabe decir que no fue procesado por delitos y que, inclusive, fue condecorado por el Gobierno de la RFA con posterioridad. Por lo demás, y en relación a su etapa en la Argentina, Arvia describe situaciones de la vida cotidiana en el Instituto y la buena relación que HJS mantenía con sus discípulos. Destaca sus cualidades personales y lo define como una persona de carácter abierto que sabía reconocer y promover la excelencia científica al tiempo que mostraba respeto a la libertad del otro. Creo, efectivamente, que en su actividad como Director del Instituto, HJS no ejerció discriminación política o ideológica en forma directa en lo que tenía que ver con la labor científica de las personas que ahí trabajaban entre las que me incluyo.

3. Con el tiempo, la orientación FQ se hizo muy prestigiosa, a medida que se incorporaban nuevos profesores y se abrían nuevas líneas de investigación. Lo mismo comenzó a ocurrir a lo largo del país, lo que dio base a la formación de la Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica (AAIFQ). La cercanía de los estudiantes de grado con los graduados y posgraduados era y es muy fructífera, tal como demuestra la experiencia de Buenos Aires en la FCEN. No es lo que propiciaban HJS ni Luis F. Leloir en esas épocas. También pensaban así los militares, pues consideraban que el nivel del posgrado debía rea-

lizarse en ambientes ordenados, de elite, sin el bullicio existente en las Universidades y lejos de la politización que caracterizaba al movimiento estudiantil. De ahí lo de privilegiar a los Institutos alejados de los Departamentos docentes, inclusive geográficamente, situación que la democracia trató de enmendar pero que aún persiste.

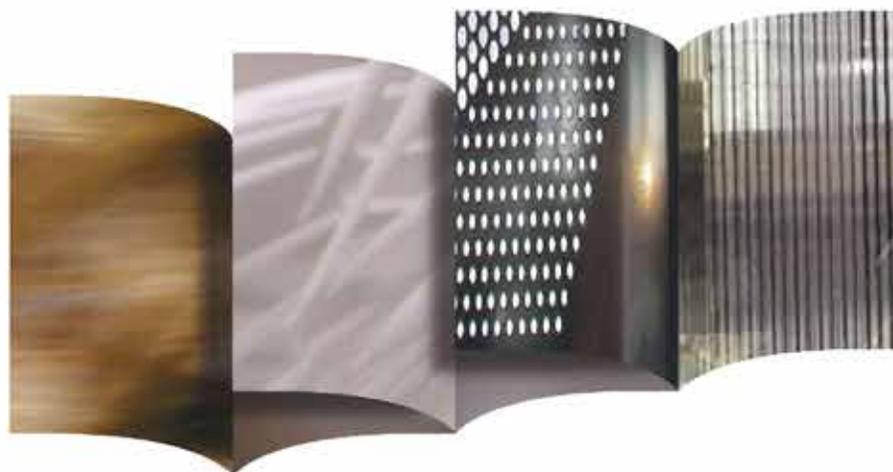
4. Me resultan inolvidables las clases de problemas, donde Alfredo Calandra y Walter Triaca, recién egresados de Química Industrial y estudiantes de doctorado de Arvia, protagonizaron un esfuerzo docente enorme. Convivimos con gran compañerismo y aprendimos mucho (ellos también, decían).
5. No podré olvidar la fantástica fiesta de egresados en casa de Fermín de Vega, que contó con la presencia de la Secretaria de la Facultad, Susana Díaz Navarro. Existen fotos, que me reservo de mostrar...Notable protagonista fue Horacio Thomas, que hacía desfilar a los flamantes licenciados dirigiéndolos hacia un sillón, donde los recibía al filo de la tijera entonando el Fígaro del Barbero de Sevilla. Enrique Baran logró zafar, tal vez previsora-mente, retirándose sigiloso alrededor de las 23 hs.
6. Bajo responsabilidad de Aymonino y su grupo incipiente se había desarrollado mucho la QI de La Plata que tuvo con el tiempo gran repercusión en el país. Se incorporaron varios egresados locales como nuevos tesis-tas (L. Botto, M.C. Apella, S. Ronco, C. Della Védova, J. Guida, J. Amalvy, P. Williams, etc.) y también muchos del interior (N. Katz, A. Ben-Altabel, E. Cutin, M. Escobar, B. Soria, S. Alonso, M. Martínez

(de Tucumán), J.C. Pedregosa y M. Juri (de San Luis), D. Ramos, N. Moreno y O. Espíndola (de Salta), O. Quinzani (de la UN del Sur), A. Lavat (de Olavarría), etc. Por un lado, Baran desarrolló en forma pionera la química de sólidos (predominantemente las propiedades vibracionales de los oxometalatos) durante su tesis, con gran iniciativa y productividad, y también luego de su posdoctorado con Achim Müller en Göttingen. Varetti se concentró en la síntesis y espectroscopía de ésteres perfluorados, y se fue a Berkeley a trabajar con George Pimentel, comenzando a utilizar técnicas de aislamiento y caracterización de especies moleculares en matrices a bajas temperaturas (más adelante retomadas por Della Védova y su grupo). Luego desarrolló el tema de las estructuras de hidratos cristalinos y abordó la espectroscopia vibracional avanzada usando técnicas de polarización, isótopos marcados y cálculos computacionales. Miguel Blesa, que se había doctorado con un esquema más tradicional heredado de las líneas de HJS, continuó con los estudios cinéticos en medios condensados, inspirado en la labor posdoctoral con Henry Taube en Stanford. Que Miguel mantuviera la cinética química en el candelero resultó de gran valor en el corto plazo (al menos en todo lo que se refiere a mi trabajo) y a largo plazo también más volcado a los sistemas interfaciales. Aymonino solía mencionar a la cinética química como algo del pasado para él, lo cual era comprensible en función de abrirse camino con nuevos temas. Y, de hecho, Pedro no mostró ma-

yor entusiasmo por la misma a lo largo del tiempo, según pude apreciar.

7. En esos tiempos de transición de la desventura al optimismo, dos episodios me resultaron muy gratificantes. Primero, el viaje que hicimos en 1977 con Néstor Katz a San Pablo (¡en ómnibus...!) a la *XVIII Conferencia Internacional de Química de Coordinación (ICCC)*, donde conocí a algunos grandes popes del momento: Henry Taube (luego premio Nobel), Fred Basolo, Joseph Chatt, por citar los que más recuerdo, y a otros jóvenes emergentes como Tom Meyer, Peter Ford, Rudi van Eldik, H. Toma y otros. Nunca olvidaré las emociones de ese viaje, que me resultó inspirador. El segundo evento fue mi asistencia a las *XV Sesiones Químicas de la AQA* en Tucumán (1980). Con fragmentos de trabajos hechos en La Plata, junté improvisadamente varios aspectos de la química de prusiatos, que expuse en la reunión y luego publiqué. Ese Congreso también me resultó sumamente emotivo ya que luego de una larga crisis personal me acababan de anunciar mi designación en Mar del Plata, de modo que ya avizoraba mi vuelta al ruedo con entusiasmo. El viaje a Tucumán fue motivo para hacer una inolvidable extensión turística a Salta (recibidos por Guillermo von Ellenrieder, Osvaldo Blesa y Carlos Cuevas), Jujuy (con visita a Fermín de Vega) y a la Quebrada de Humahuaca, muy bien rodeado por Susana Etcheverry, Cristina Apella, Clerci y Norma Ben Altabef.

8. Yo había presentado la solicitud de Ingreso al CONICET en 1980, al cerrarse la Universidad de Luján, pero los papeles durmieron en un cajón por razones obvias. A fines de 1982 (todavía regían los militares ya en decadencia) recibí un llamado telefónico de la responsable de Ingresos a Carrera sugiriéndome actualizar mi presentación. Me enteré por ella que Arvia había intercedido. Poco más adelante, en la democracia, Carlos Abeledo (flamante Presidente del CONICET) impulsó decididamente la reconsideración de casos como el mío, entre otras muchas medidas reparadoras de la situación a que había sido sometida la Institución durante el período militar e inclusive antes (CONICET, 1989; Núñez y Orión, 1993)
9. Mis experiencias platenses y porteñas con la QI suscitan una interesante comparación con el desarrollo científico alcanzado por la UNLP y la UBA en los campos que nos conciernen. A las personas que he mencionado con un rol protagónico central en La Plata, *viz.*, Aymonino, Schumacher y Arvia, merecen agregarse sus "análogos" porteños de los 60, como Rubén Levitus, Eduardo Lissi y David Schiffrin, por sólo mencionar algunos que más brillaron con luz propia en campos relacionados de la QI, la FQ y la Electroquímica/Química de superficies, respectivamente. Las comparaciones son inevitables, y resulta fascinante explorar los contextos diferentes en que cada una de estas personas tuvo que desempeñarse y los resultados que lograron.



Desarrollo y gestión de proyectos científicos y tecnológicos innovadores

FUNINTEC es una organización sin fines de lucro creada por la Universidad de San Martín cuyo objetivo es promover y alentar la investigación, el desarrollo tecnológico y la transferencia de conocimientos a los sectores público y privado, sus empresas y en particular a las PyMES.

Dentro de los alcances previstos por la Ley de Innovación Tecnológica, funciona como vínculo entre el sistema científico tecnológico y el sector productivo.

CONTACTO:
www.funintec.org.ar

Fundación
Innovación
y Tecnología

FUNINTEC

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN

