

UNA VISIÓN PERSONAL SOBRE LA RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR Y LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

Palabras clave: Inicios Difracción de Rayos-X por Cristales en Europa y Argentina; Cristalografía Estructural; Cristalofísica; Espectroscopia de Sólidos; Físico-Química Supra-Molecular; Cristales Líquidos.
Key words: Dawn of X-ray Diffraction by Crystals in Europe and Argentina; Structural Crystallography; Crystal Physics; Spectroscopy of Solids; Supra-Molecular Physical-Chemistry; Liquid Crystals.

Oscar Enrique Piro

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C. C. 67, 1900 La Plata, Argentina

E-mail: piro@fisica.unlp.edu.ar

RESUMEN

La presente es una reminiscencia personal de mi desarrollo como científico. Tuve la fortuna de contar con padres que alentaron los valores de la educación y el trabajo. En ese contexto, disfruté de un temprano despertar a las cuestiones científicas promovido por mi exposición a fenómenos físicos que permearon mi niñez y adolescencia y que tuvieron su expresión tanto en la educación formal de las (por entonces) buenas escuelas públicas de mi ciudad natal, Necochea (BA), como en la informal a través de la experiencia adquirida como pasante en la industria y en pequeños talleres de la ciudad.

Más tarde, como estudiante de la UNLP, extendí y perfeccioné aquellos conocimientos incipientes, asimilando los fundamentos rigurosos

de los mismos y me inicié en el conocimiento de nuevas áreas de la Ciencia. Como estudiante graduado en Física, adopté como área de investigación la Física del Estado Sólido, particularmente Cristalografía Estructural por métodos de difracción de rayos-X, recibiendo de la UNLP el título de Doctor en Física (PhD) en 1977.

Becado por el CONICET, durante el período 1978-1979 realicé una estimulante y formativa estadía postdoctoral en la prestigiosa Universidad de Chicago, trabajando en cristalografía por difracción de rayos-X de macromoléculas biológicas. Soy uno de los pioneros en un enfoque a la solución del llamado 'problemas de las fases' en Cristalografía basado en la Teoría de Información (Máxima Entropía).

Luego de mi retorno a Argentina en 1980, ingresé a la Carrera del Investigador de CONICET, donde alcancé la jerarquía de Investigador Superior en 2010, y actualmente soy Profesor Titular de la UNLP. Mi área de investigación se mantiene basada en la Física del Estado Sólido, particularmente sobre la estructura y propiedades ópticas y espectroscópicas (principalmente infrarroja y Raman) de cristales. Corrientemente, trabajo en la relación estructura vs propiedades de materiales inorgánicos, orgánicos, metal-orgánicos (incluyendo minerales), bio-orgánicos y bio-inorgánicos, farmacéuticos (tanto naturales como sintéticos), supra-moleculares, y cristales líquidos.

1. PRÓLOGO

Ciertamente, no es fácil llevar a

la forma textual setenta años de reminiscencias, una suerte de 'auto-obituario con final abierto', pero lo intentaré, comenzando por el principio.

■ 2. BREVE BIOGRAFÍA

Nací en Necochea (BA) un día después del inicio de 1944. Mi padre, Pedro Domingo, era herrero artístico y de obras y mi madre, Rosa Antonia Graciano, ama de casa, ambos descendientes de inmigrantes italianos de origen campesino. A pesar que ninguno de ellos había completado la escuela primaria, marcaron (particularmente mi madre) en mi temprana conciencia la importancia de la educación. Ambos predicarían con el ejemplo la importancia del trabajo.

■ 3. EDUCACIÓN. ESCUELA PRIMARIA

Después de dos años de pre-escolar en un colegio de monjas, donde aprendí a dibujar mis primeros palotes de la mano de las Hermanas Antonia y Rosario, mis padres me enrolaron en la escuela estatal N° 12. Por aquél entonces, la escuela pública era de buena calidad, no la habitaban 'trabajadores de la educación' sino maestros idóneos, dedicados y dignamente remunerados, y el inicio puntual de las clases y el desarrollo normal del calendario escolar no ocupaban la primera plana de los diarios. Particularmente, recuerdo a la Maestra Sra. de Mazzone quien nos deleitaba con sus conocimientos sobre Historia Antigua y Romana, cuando ampliaba las respuestas de un popular programa radial de aquella época llamado 'Odol Pregunta'. Una crítica que tengo (además del culto a la personalidad practicado por el gobierno de aquél entonces en las clases de Literatura y Música) es el poco espacio en la currícula para la enseñanza

de la Ciencia. En una oportunidad, supliqué (con éxito) a la maestra que habláramos sobre el funcionamiento del timbre eléctrico a pila y del telescopio (!)

Durante la primaria, por las tardes acompañaba a mi padre al taller de herrería, donde aprendí los rudimentos del oficio. Visto en retrospectiva, ¡son notables las nociones empíricas sobre Física y Matemática que pueden asimilarse en un taller! Cambio del color rojo cereza a rojo y luego rojo-blanco del hierro cuando es calentado en una fragua, diseño de baldes de un volumen dado como desarrollos de conos, generación de arcos eléctricos para soldar metales, etc. Estos conocimientos rudimentarios, tendrían una primera racionalización sistemática en la Escuela Secundaria y más tarde una fundamentación científica rigurosa en la Universidad.

■ 4. ESCUELA SECUNDARIA (1956-1962)

A pesar que mi padre hubiera querido para mí una educación secundaria orientada hacia la por entonces rentable y socialmente prestigiosa carrera de Medicina, el destino estaba sellado y fui enrolado en una Escuela de Educación Técnica (ahora se llaman ESET) de tiempo completo. Favorecido por una todavía buena educación pública, con un cuerpo de profesores de extracción universitaria, incluyendo Profesores de Física, Ingenieros Electromecánicos y Civiles, Químicos, Arquitectos, etc., inicié mi formación sobre, entre otros saberes, Física, Matemática y Química. Por aquella época no me eran ajenos conceptos sobre Cálculo Infinitesimal e Integral, Dinámica y Estática de Fluidos, Termodinámica, Estática y Resistencia de Materiales, etc. Luego de tres años de prácticas de taller en la Escuela, el entrenamiento de los últi-

mos tres años se desarrollaba como pasante en el 'mundo real' de la industria, tanto de relativamente gran escala (Astilleros Navales de Puerto Quequén, Usina Termoeléctrica de Necochea) como en pequeñas empresas. En estas últimas pude aplicar mis conocimientos teóricos adquiridos al diseño y construcción de cabreadas, acarreadores de cereal, etc. y aprender los rudimentos de Electromagnetismo en un taller de bobinado de generadores y motores.

■ 5. EDUCACIÓN UNIVERSITARIA

Influenciado por un primo mayor llamado Osvaldo, que había iniciado estudios en la UNLP, elegí ese destino para perfeccionar mi educación. Con 19 años como nativo de la costa atlántica, llegué a La Plata en Enero de 1963 para cumplimentar un curso de ingreso sobre Álgebra, Geometría y Trigonometría. Desalentado por un verano caluroso y húmedo (¡como los de la época presente!), que mi primo definió 'para batracios', colecté los (excelentes) apuntes del curso y me preparé en mi pueblo para rendir libre el examen de ingreso.

Consciente que mi vocación se orientaba hacia la Física o la Ingeniería, y notando la similitud de los respectivos planes de estudio cubriendo los primeros años, me inscribí en la Licenciatura en Física e Ingeniería en Telecomunicaciones. Pude llevar razonablemente bien las dos carreras en paralelo hasta el segundo año cuando en Dibujo Técnico II (por ser Técnico Mecánico, me dieron por aprobado Dibujo Técnico) debí emprender el dibujo a 'mano alzada' de complejos cortes de un motor de explosión. Allí decidí que la Ingeniería no era para mí y me concentré en la carrera de Física.

Por aquella época, cursábamos

algunas materias de matemáticas básicas (por ejemplo, Álgebra y Cálculo Numérico) con los estudiantes de Ingeniería. Recuerdo las clases de la Profesora Araceli González en un Anfiteatro de Física atestado, cuando blandiendo un largo puntero señalaba regiones inalcanzables del enorme pizarrón para explicar el fatigoso tema sobre determinantes. Aún no se ha volatilizado de mi memoria el recuerdo de haberme escapado de la aburrida comisión de trabajos prácticos que me había tocado en suerte para atender en otra comisión una clase estimulante y reveladora sobre cónicas que dictó el Ing. Abel Polonsky. También perduran en mi memoria las clases de Análisis Matemático del Dr. Jacobo Gordon (pionero del desarrollo de la informática en La Plata), condimentadas con una infinidad de ejemplos que desarrollaba en el pizarrón. Asimismo, recuerdo las clases magistrales del Dr. Germán Fernández (el inolvidable 'Gallego') sobre Matemáticas Especiales. Al año siguiente, el Dr. Fernández causaría mi desazón al anunciar que no sería él (como estaba programado) quien iba a dictar Métodos de Fisicomatemáticas, sino una joven matemática formada en Francia y que acababa de desembarcar en la UNLP, llamada Beatriz Margolis. El desencanto inicial se vio completamente disipado cuando la Dra. Margolis dictó uno de los mejores cursos sobre matemáticas al que yo haya jamás asistido.

Fui más auto-didacta en las materias de Física y acuden a mi memoria estimulantes clases sobre Termodinámica del Dr. Ernesto J. Bertomeou y la introducción de la Mecánica Cuántica moderna a los cursos del Departamento de Física por el Dr. Víctor Alessandrini.

■ 6. TRABAJO DE LA LICENCIATURA Y TESIS DOCTORAL

Hacia finales de la licenciatura, me encontré con un Departamento de Física arbitrariamente parcelado en 'experimentales' y 'teóricos', que funcionaban como compartimientos estancos. Convencido que la simbiosis entre los aspectos experimentales y teóricos de la Física se adecuaban a mi noción de la disciplina (enunciada claramente por Robert A. Mulliken: *Science walks forward on two feet, namely theory and experiment...but continuous progress is only made by the use of both*), me especialicé en Física del Sólido, particularmente Teoría de Campo Ligante y Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Sin embargo, por aquellos tiempos, la dirección y parte del personal del laboratorio que cultivaba estos temas estaba enfrascado en una improbable 'lucha ideológica' con un fervor digno de mejor causa y campeaba la noción que 'no estaban dadas las condiciones políticas para trabajar en Ciencia'. Yo no comulgaba con eso. Históricamente, nada bueno había resultado de la intromisión de pasiones ajenas en el desarrollo de la Ciencia. Después de todo, por motivos sectarios Antoine Lavoisier, padre de la Química moderna y una de las mentes científicas más brillantes del siglo XVIII, tuvo su cabeza guillotina durante el Reino del Terror de la tumultuosa Revolución Francesa. Los ingleses, con esa lucidez de mantenerse al margen de los desatinos ideológicos y religiosos provenientes del Continente, crearon las llamadas 'Sociedades Científicas', con la premisa que la Ciencia no se vea contaminada por la ideología o la religión. Tal vez esto estuvo en la mente de Bernardo A. Houssay cuando fundó en 1958 nuestro benemérito CONICET.

Afortunadamente, surgieron en mi vida profesional dos personas que

profesaban las mismas convicciones y compartían un similar entusiasmo por un trabajo serio y dedicado, en lo posible independiente de las inestabilidades políticas tan comunes por estas desafortunadas latitudes. Ellos fueron Eduardo E. Castellano y Pedro J. Aymonino. Esta época marca mi conversión (inducida por Castellano) a la Cristalografía Estructural, una metodología centenaria basada en uno de los descubrimientos más importantes de la Física, esto es, la difracción de rayos-X por cristales. Fenómeno concebido por Max von Laue durante las Pascuas de 1912, por inspiración de Peter Ewald (un doctorando de A. Sommerfeld), y verificado en un experimento legendario realizado por Walter Friedrich y Paul Knipping (doctorados bajo la dirección de W. Roentgen) en Munich, Alemania. Albert Einstein escribiría sobre el fenómeno en 1912: *Es la cosa más maravillosa que yo haya jamás visto. Difracción debida a moléculas individuales, cuyo arreglo es así puesto en evidencia.*

Poco después, a mediados de 1912, noticias del descubrimiento llegan a Inglaterra y a William Henry Bragg, quien interesa en el tema a su hijo William Lawrence. Así, Bragg padre e hijo implementan la instrumentación (W. H. Bragg) y re-interpretación teórica (W. L. Bragg) del fenómeno para la determinación de estructuras cristalinas simples (Piro, 2016 y referencias allí citadas). Éste sería el inicio del portentoso desarrollo de la metodología ocurrido durante los últimos 100 años.

Con Castellano y Aymonino formamos un equipo altamente complementario. Castellano aportaría su experiencia como doctorando de la UNLP en temas sobre física de generación y propiedades de rayos-X y como post-doctorando en Oxford, Inglaterra, en la resolución de estructuras cristalinas por métodos de

difracción de rayos-X. Allá por 1971 un competente y entusiasta Castellano había montado un laboratorio con facilidades elementales, pero completas, para abordar el trabajo estructural (generadores de rayos-X, cámaras para la colección fotográfica de datos, paquetes de programas cristalográficos, etc.). De esta manera fundaría el que es hoy el laboratorio de cristalografía estructural más importante de Argentina y uno de los más relevantes de Latinoamérica (allí se formaron destacados cristalografos macromoleculares actuales, incluyendo D. A. Podjarny, J. Navaza y P. M. Alzari), otorgando continuidad y 'aggiornamento' a una larga tradición del país en la metodología (Ewald, 1962). Sus albores se remiten a 1929, cuando H. Damianovich viaja al Laboratorio del Prof. J. -J. Trillat en París para estudiar por difracción de polvos la estructura de electrodos de platino expuestos a la acción del He (Damianovich & Trillat, 1929), seguido en 1933 por E. E. Galloni, de la UBA, becado por el gobierno Español para trabajar en Madrid con el Prof. J. Palacios sobre la estructura cristalina de minerales (Palacios & Galloni, 1934). Sin embargo, no fue sino hasta 1938 cuando mediante una cámara de polvos, instalada en el antiguo Instituto de Medicina Experimental (fundado en 1922), fue posible el primer estudio estructural por difracción de rayos-X (del óxido de platino) enteramente realizado en Argentina (Galloni & Roffo, 1941).

Más tarde (en 1976) Castellano emigraría a Brasil, donde contribuiría decisivamente a insertar ese país en el mapa de la cristalografía estructural internacional, y desde donde mantendría una estrecha y fructífera colaboración con el laboratorio platense que se extiende hasta el presente.

P. J. Aymonino (entonces Di-

rector del programa QUINOR de CONICET), discípulo de H. Schumacher, uno de los padres de la Fisicoquímica Argentina, y él mismo figura señera de la Fisicoquímica Inorgánica del país, proveería la síntesis química rigurosa de complejos de coordinación y la caracterización espectroscópica de los mismos. De aquella 'sociedad' saldrían las primeras estructuras de sólidos de coordinación enteramente medidas (fotográficamente por el método de oscilación y Weissenberg), resueltas (por métodos de Patterson y de Fourier) y refinadas (por cuadrados mínimos) en el laboratorio platense. La sal nitroprusiato de estroncio, $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Castellano, Piro & Rivero, 1977), que siguió a la sal de bario (publicada en 1973), requirió la estimación visual de las intensidades relativas de unas 1020 reflexiones de Bragg registradas en 5 films (!) y fue parte de mi trabajo de tesis doctoral (Piro, 1977).

■ 7. UN ATISBO A LAS GRANDES LIGAS CIENTÍFICAS. ETAPA POST-DOCTORAL EN LA UNIVERSIDAD DE CHICAGO (1977-1979)

Luego de mi doctorado en 1977, obtuve una beca externa de CONICET para hacer un post-doctorado en la Universidad de Chicago. Sin una idea definida sobre la especialidad, finalmente opté por una propuesta para trabajar en el Departamento de Biofísica y Biología Teórica sobre cristalografía estructural por difracción de rayos-X en macromoléculas de interés biológico, un tema cuyo notable desarrollo se extiende hasta nuestros días y a los tiempos por venir. A pesar que un poco fuera de mi campo de formación previa como físico del sólido, sin embargo rescaté dos aspectos de esta etapa sumamente formativos:

i) Exposición a la estimulante atmósfera científica de una de las

universidades más prestigiosas del mundo (allí habían trabajado, entre otros, grandes figuras de la Física como Albert Abraham Michelson y Enrico Fermi). En Chicago confirmé la importancia del trabajo interdisciplinario. La Universidad llevaba a cabo seminarios conjuntos involucrando los Departamentos de Física, Química, Matemáticas y Astronomía. Esto generaba lenguajes comunes para expresar ideas que, con origen en una disciplina, podrían generar avances en el conocimiento de otras áreas. En esos seminarios, asistí a exposiciones de físicos incluyendo H. Bethe, S. Chandrasekhar, H. Fano, E. Teller, L. Kadanoff, etc, del astrofísico D. Schramm y de cristalografos macromoleculares como A. Klug y W. Hendrickson, entre otros.

ii) Asomarme al conocimiento de la Biología Molecular, disciplina donde el fenómeno natural más extraordinario, *la Vida*, es estudiado desde la perspectiva y metodología de la Física. La determinación de la estructura de macromoléculas vitales por métodos de difracción de rayos-X juega un rol fundamental en el entendimiento del funcionamiento biológico a nivel atómico-molecular de esos sistemas.

Durante mi estadía en Chicago desarrollé ideas (inspiradas en fluctuaciones termodinámicas de la Mecánica Estadística) iniciadas en La Plata sobre un enfoque pionero a la solución del llamado 'problema de las fases' de la Cristalografía Estructural (ver una explicación simplificada del problema en Piro, 2014) mediante la Teoría de la Información. El novedoso enfoque está basado en maximizar la entropía estructural sujeta al conocimiento experimental de intensidades de difracción de rayos-X y los resultados fueron publicados en 1983 (Piro, 1983). También, ahora en colaboración, realicé estudios preliminares sobre la es-

estructura de una enzima involucrada en el isomerismo de una hormona esteroide (Westbrook, Piro & Sigler, 1984) y determiné la estructura del oxalato de calcio (Whewellita), un componente cristalino de los cálculos renales (Deganello & Piro, 1981).

■ 8. EL REGRESO

A fines de 1979 regreso a Argentina y al año siguiente ingreso a la Carrera del CONICET y doy continuidad a mi actividad docente en la UNLP. Entonces retomo las colaboraciones previas, ahora potenciadas por el acceso a datos obtenidos por Castellano con un difractómetro automático del Instituto de Física de San Carlos (IFSC), Universidad de San Pablo (USP), Brasil.

La primera estructura resuelta en el marco de esta colaboración fue la del complejo de coordinación $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$ (Castellano *et al.*, 1982). Este compuesto y las previamente resueltas sales nitroprusiato de Ba y Sr constituyen excelentes ejemplos de la relación estructura-propiedades físicas de los sólidos. En efecto, la estructura cristalográfica de las sales nitroprusiato de Sr y de Ba revela un apilamiento antiparalelo de los intensamente polares grupos nitrosilos (NO) vecinos en la red. Esto origina un fuerte acoplamiento dipolo-dipolo que se refleja en la absorción IR por parte de este modo de vibración del sólido (González, Aymonino & Piro, 1984). Este descubrimiento (que Castellano llamó jocosamente 'Efecto Piróscafo') es seguido por un estudio cuantitativo detallado del acoplamiento dipolo-dipolo en los sólidos, desentrañado mediante métodos de sustitución isotópica (González *et al.*, 1986). Este tema sería parte de la tesis doctoral de S. R. González (dirigida con Aymonino), la que sería distinguida con la Primera Mención del Premio Dr. H. Schumacher 1984-1986 de la

Asociación Argentina de Investigación Físico Química (AAIFQ).

La cristalografía del complejo de cobalto revelaría un arreglo similar de grupos azida N_3 vecinos en la red e indicaría un acoplamiento entre los fuertemente polares modos vibracionales de estiramiento antisimétricos de dichos grupos en el cristal. Esta interacción sería ahora puesta en evidencia combinando datos de espectroscopia IR y Raman (Piro, 1985).

Por aquella época (1986) publicamos el primero de una serie de trabajos sobre estados meta-estables de la familia de cristales isomorfos $Na_2[M(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (M: Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}), ¡un verdadero tributo a D. Mendeleev! Dichos estados meta-estables son potencialmente útiles en el almacenamiento óptico de información y la interpretación de los espectros IR requieren conocimientos de la óptica de cristales anisotrópicos absorbentes (Güida, Piro & Aymonino, 1986; Güida, Piro & Aymonino, 1988; Güida *et al.*, 1993; Güida, Piro & Aymonino, 1995; Güida *et al.*, 1997). Este tema sería parte de la tesis doctoral de J. A. Guida (también dirigida con Aymonino), la que sería distinguida con el Premio Dr. L. F. Leloir 1991-1992 de la UBA y la Primera Mención del Premio H. Schumacher 1992-1993.

La necesidad de interpretar el comportamiento espectroscópico de delgadas láminas mono-cristalinas anisotrópicas y absorbentes, me lleva a encontrar que no existía en la bibliografía un tratamiento completo sobre la física de interacción de la radiación electromagnética con tales muestras sólidas. En el que considero uno de mis trabajos más importantes, se cubre esa carencia en la literatura proveyendo nuevas ecuaciones que describen cuantitativamente el fenómeno y que son de

considerable interés teórico para la óptica de cristales y de relevancia práctica en la espectroscopía de sólidos (Piro, 1987). Fiel a mi concepto original sobre el trabajo en Ciencia, comencé a aplicar aquellas ecuaciones en la interpretación de la estructura vibracional de diversos sólidos sintetizados y estudiados espectroscópicamente por el grupo de trabajo (Piro *et al.*, 1987; Piro, Castellano & González, 1988; Piro *et al.*, 1989a; Güida *et al.*, 1989; Piro *et al.*, 1991; Güida *et al.*, 1992).

En 1986, J. G. Bednorz y K. A. Müller, trabajando en IBM, descubren el fenómeno de superconductividad a relativamente altas temperaturas (de nitrógeno líquido) en un improbable material cerámico (Bednorz & Müller, 1986). El hallazgo desató una intensa actividad de investigación a escala mundial nunca vista antes en Física. Siendo el conocimiento de la estructura cristalina y molecular de estos sólidos una pieza de información fundamental para tratar de entender su funcionamiento, la cristalografía por difracción de rayos-X (y de neutrones) resultó desde el inicio una herramienta clave en el estudio de estos materiales. Es así que, aprovechando las facilidades de síntesis del Laboratorio de Materiales del IFSC, USP, con Castellano iniciamos una breve incursión en el tema (Andreeta *et al.*, 1987; Piro *et al.*, 1989b). Más aún, empleando un 'kit' elaborado en el IFSC, en Julio de 1987 demostramos el fenómeno por primera vez en La Plata ante un Anfiteatro de Física desbordado por participantes de la Escuela Latino Americana de Física (ELAF 1987) y otras personas interesadas.

Poco después de mi regreso a Argentina, se agrega una activa colaboración con Enrique J. Baran, ex-docutorando de Aymonino y actualmente un referente mundial de cristal-fisicoquímica de materiales inorgánicos.

cos, bio-inorgánicos y mineralógicos. Dicha colaboración se extiende hasta nuestros días y ha dado lugar a medio centenar de trabajos publicados. De entre ellos, me permito mencionar dos de factura reciente, originados en el notable 'olfato científico' de Baran para identificar problemas relevantes de cristal-fisico-química y mineralogía no resueltos. Uno de ellos se refiere a la remoción de incertezas estructurales de larga data sobre un complejo icónico de la Química de Coordinación, esto es $\text{NaMg}[\text{Cr}(\text{oxalato})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Piro *et al.*, 2015). El otro se basa en la estrategia de síntesis de minerales que permite la obtención de monocristales con un grado de pureza (normalmente inalcanzable por las vetas naturales) adecuado para un trabajo estructural detallado por difracción de rayos-X. De esta manera, y luego de, respectivamente, 60 y 50 años desde su descubrimiento en la cuenca del Río Lena de Siberia, Rusia, hemos desvelado ante los ojos de los científicos la belleza estructural de la stepanovita y la zhemchuzhnikovita y el rol fundamental que juegan las aguas y sus puentes de hidrógeno en las propiedades de estos minerales (Piro *et al.*, 2016).

■ 9. VOLVIENDO A LAS RAÍCES

Hacia fines de los 1980's, retomo el tema de mi especialización como estudiante graduado, esto es, la Teoría de Campo Ligante y RPE. En efecto, comienzo una colaboración con el grupo de Rafael Calvo para cubrir los aspectos estructurales de estudios sobre las propiedades magnéticas de complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con cadenas cortas de aminoácidos (dos y tres monómeros). Las mismas son consideradas sistemas modelo de las complejas metal-proteínas macro-moleculares. La colaboración se extiende hasta inicios de 2000 y da lugar a una decena de artículos (Stern *et al.*, 1989; Levstein *et al.*,

1990; Calvo *et al.*, 1991; Martino *et al.*, 1991; Calvo *et al.*, 1993; Piro *et al.*, 1997; Castellano *et al.*, 1998; Dalosto *et al.*, 1999; Sartoris *et al.*, 1999; Rizzi *et al.*, 2000; Schweigkardt *et al.*, 2002).

■ 10. LLOVÍA SOPA Y NOS SORPRENDIÓ CON UNA CUCHARA EN LA MANO

En lo instrumental, 1995 marcó un hito para el Laboratorio (desde 1992 convertido en el Laboratorio Nacional de Difracción, LANADICONICET). Con la ayuda de Castellano, convocamos a un muy hábil ingeniero Holandés llamado Cees Bass, de la compañía Enraf-Nonius, para la instalación y puesta en funcionamiento de un difractómetro CAD4 de mono-cristal producido por la firma, equipado con una fuente de rayos-X de ánodo rotatorio y detector puntual de centelleo. Este equipamiento había sido adquirido con fondos CONICET hacia fines de los 1980's merced al esfuerzo, por momentos titánico y no exento de un injustificable e intenso 'fuego amigo', de dos de mis colegas del laboratorio, Blas E. Rivero (prematuramente fallecido poco antes de la instalación) y Graciela Punte (actual Directora del LANADI).

Ese mismo año de 1995, Aymonino me presenta a Ángela F. Danil de Namor. Doctorada en Fisico-química en la Universidad del Sur, Bahía Blanca y ahora Profesora de la Universidad de Surrey, en Guildford, Reino Unido, la Dra. Namor es una referente mundial de la fisico-química supra-molecular en el área de termoquímica, electroquímica, espectroscopia de UV y de RMN y conductimetría en solución. Ella me plantea una colaboración para cubrir un aspecto esencial de la investigación en el área, esto es, la relación estructura supra-molecular vs propiedades fisicoquímicas

de esos materiales, particularmente su habilidad como quelante de pequeñas moléculas orgánicas (solvente) y de metales pesados. Éste es justamente un tema en el territorio de la cristalografía estructural y la propuesta abrió una nueva y estimulante línea de investigación para la que, inmediatamente, convoqué a Castellano. Sorprendentemente, por aquella época 'llovía sopa y nos sorprendió con una cuchara en la mano'. En efecto, además del viejo difractómetro del IFSC, USP, Brasil, ahora contábamos con el recientemente instalado difractómetro platense, nominalmente con una intensidad del haz incidente un orden de magnitud superior. Si, la capacidad experimental (junto con la computacional tanto en electrónica como en programación) había mejorado enormemente desde mis primeras medidas 'a ojo' de 20 años atrás, una característica distintiva en la evolución de la metodología. Sin embargo, estas supra-moléculas (principalmente macro-cíclicas, tales como los calixarenos y sus complejos), de porte intermedio entre las 'pequeñas moléculas' y las macro-moléculas biológicas, pueden poseer hasta 200 átomos no-hidrógeno independientes y requerir la medida de entre 20000 y 50000 reflexiones de Bragg. Es así que, debido al carácter secuencial de las medidas en los instrumentos mencionados, donde se usan detectores puntuales de centelleo (se mide una reflexión por vez), la colección de un conjunto completo de datos podía demorar una semana. Estos largos tiempos favorecían el deterioro por radiación-X de los mono-cristales y además dificultaban (instrumental y económicamente) el empleo de medidas a bajas temperaturas. Esta condición mejora la estabilidad del cristal y la cantidad y calidad de datos en razón de la menor agitación térmica atómica de aquéllos sólidos moleculares. Pero felizmente el progreso

instrumental no se detuvo y en el 2000 Castellano pudo disponer en Brasil de un difractor automático Enraf-Nonius equipado con un detector de área CCD y facilidades de soplado de vapor de nitrógeno líquido. De nuevo, el calificado Ing. Cees Bass fue comisionado para instalar ese instrumento y desde entonces hizo el mantenimiento periódico del mismo y siempre contestó, desde cualquier lugar del mundo donde se encontrase, las llamadas telefónicas de Castellano para resolver los problemas técnicos que surgieran con el equipo. Durante una cena en la casa de Castellano, en reconocimiento al notable Holandés levanté mi copa para proponer: *a toast to the man who keeps our toys running*.

La filosofía de medida con un detector CCD (la misma que un film radiográfico) es el registro simultáneo de múltiples reflexiones. Esto acorta significativamente el tiempo total de colección de datos. En efecto, una medida que con un antiguo detector serial tomaba un día, ahora con un moderno CCD se puede completar en una hora.

Es así que comenzamos el estudio estructural de, principalmente, una serie de nuevos derivados de calix[4]arenos sintetizados y cristalizados por el grupo de la Dra. Namor y también de complejos de inclusión de estos macro-ciclos tanto con moléculas de solvente en su cavidad hidrofóbica como con cationes en su cavidad hidrofílica (Danil de Namor *et al.*, 1998a; Danil de Namor *et al.*, 1998b; Danil de Namor *et al.*, 2002; Danil de Namor *et al.*, 2005a; Danil de Namor *et al.*, 2005b). Los calixarenos constituyen moléculas que por su versatilidad presentan gran interés en Fisicoquímica Orgánica básica y también en tecnología, por sus posibles aplicaciones como verdaderos reservorios moleculares para el reconocimiento y transporte

de especies químicas más pequeñas. Esta propiedad de los macro-ciclos los hacen potencialmente útiles en procesos de extracción de metales preciosos (tales como la plata) y de compuestos estratégica y tecnológicamente relevantes (como UO_2^{2+}) y en la preservación del medio ambiente eliminando contaminantes acuíferos, tales como Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} y también herbicidas. Parte del proyecto, titulado *Development of viable technologies and monitoring systems for the remediation/detection of mercury in South American waters. Design of chelators with therapeutic properties (Mercury)*, fue subvencionado durante el período 2002-2005 por la Comunidad Económica Europea.

Relacionado con la temática anterior, hemos incursionado en simulaciones de Dinámica Molecular en estos sistemas. En efecto, determinamos nuevos parámetros de Lennard-Jones para los iones contaminantes Cd^{2+} and Pb^{2+} que describen la interacción ion-agua (De Araujo *et al.*, 2007). Basado en dichos parámetros y en las estructuras cristalográficas, hemos simulado con éxito la sinérgica y conformación de equilibrio en soluciones de acetonitrilo de complejos de Cd^{2+} y Pb^{2+} con un derivado estérico y otro cetónico del *p-tert*-butil calix(4)areno, macro-ciclos potencialmente útiles para actuar como secuestrantes de estos iones peligrosos para el medio ambiente (De Araujo *et al.*, 2008). Estos trabajos integran la tesis doctoral de A. Suman de Araujo (USP, 2006), dirigida con Castellano.

De la veintena de artículos publicados en colaboración con la Dra. Namor, deseo enfatizar dos que pueden considerarse como nuestra contribución más importante a las bases moleculares de procesos de extracción por parte de macro-ciclos y que además demuestran el valor de la

investigación básica en el desarrollo de sistemas tecnológicos para la remoción de contaminantes acuíferos. El primero de ellos se refiere a la síntesis y el estudio por difracción de rayos-X en el sólido y por diversos métodos fisicoquímicos en solución, de dos complejos de Ag(I) y Hg(II) con un derivado parcialmente sulfurado del *p-tert*-butil calix[4]areno. Allí señalamos la potencial aplicación de este macro-ciclo en la remoción de mercurio de aguas contaminadas, mediante su anclaje a un soporte de sílica y demostramos su funcionamiento práctico como un verdadero filtro molecular reciclable (Danil de Namor *et al.*, 2011). El segundo se refiere a similares estudios sobre dos receptores moleculares, ambos derivados amino del calix[4]areno, y su interacción con herbicidas ácido cloro-fenólicos. En este trabajo, determinamos la capacidad (reciclable) de los receptores en la extracción de herbicidas de aguas contaminadas, de nuevo mediante su anclaje a un soporte de sílica (Danil de Namor *et al.*, 2015).

■ 11. LA CONEXIÓN RIOPLATENSE

En 1997 comienzo una colaboración (mediada por Baran) con la Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, inicialmente con Eduardo Kremer y luego continuada por su tesista de doctorado (co-dirigida por Baran), Dinorah Gambino. Más tarde (en el 2000), se incorporaría a la colaboración rioplatense otro grupo muy activo, liderado por Mercedes González y Hugo Cerecetto. Luego de un comienzo sobre estudios estructurales en complejos de coordinación (de interés básicamente académico) los investigadores uruguayos dan un vuelco importante a su línea de trabajo, orientándola hacia la nascente farmacología molecular. Para ello, emprenden la síntesis y caracterización estructural

ral y espectroscópica de potenciales fármacos orgánicos aislados y, aprovechando su formación original en la Fisicoquímica de Coordinación, de complejos de metales con, básicamente, derivados del ligante semicarbazona. Esto último alentado por la creencia que algunos complejos de fármacos con iones de transición biológicamente aceptables pueden llegar a mejorar, modular o modificar la bio-actividad de los mismos (Otero et al., 2003; Noblía et al., 2005; Rebolledo et al., 2005; Aguirre et al., 2005; Gerpe et al., 2006; Otero et al., 2006; Cabrera et al., 2007; Rodríguez et al., 2009; Fernández et al., 2013; Álvarez et al., 2014; Machado et al., 2014).

Estos compuestos resultan de interés en la terapia antitumoral y también en el tratamiento de enfermedades causadas por protozoarios (*Chagas*, *Leishmania*, y *T. vaginales*). Como novedad, el grupo Oriental incorpora estudios cuantitativos de la relación estructura-actividad biológica (QSAR) con el fin de reconocer los requerimientos estructurales para una mayor actividad de los fármacos. Un proyecto no menor, dado que en particular la 'enfermedad de Chagas' o 'trypanosomiasis americana' representa un serio problema de salud pública en los países de la región donde es endémica (21 países de América Central y del Sur), debido a que no existen métodos efectivos de inmunoprofilaxis o de quimioterapia. La enfermedad es causada por el protozoario *Trypanosoma cruzi* y afecta a 16-18 millones de personas infectadas, constituyendo, además, una amenaza para una población estimada en unos 100 millones de personas.

■ 12. AIRES DE CAMBIO EN EL CAMPO INORGÁNICO LOCAL

También los químicos inorgánicos locales sintieron la necesidad de

un cambio en la orientación de sus investigaciones. Con pesar, Aymonino comentaría que en los foros científicos internacionales se consideraba (exageradamente) a la Química Inorgánica como la 'química de la muerte', en tanto que la Química Orgánica (y la Bioquímica) disfrutaba el status de ser la 'química de la vida'. Y es así que sus discípulos (principalmente Baran) y los discípulos de sus discípulos comenzaron a trabajar en la interfase de esta partición secular de la Química, esto es en temas de bio-inorgánica y también sobre sustancias orgánicas tanto naturales como sintéticas de potencial interés farmacológico. Es en este marco que, en colaboración con el ahora Centro CEQUINOR, incursionamos en la estructura de nuevas sustancias sintéticas potencialmente útiles para la suplementación de Mg(II), tema relevante tanto en Medicina Humana como en Veterinaria (Wagner, Baran & Piro, 1999), en complejos de Li(I) útiles como fármacos para el tratamiento de desórdenes afectivos (Tobón-Zapata et al., 1998; Wagner et al., 1999), como así también del fármaco natural Diogenona, empleado en el tratamiento de la malaria (Piro et al., 2002). También en complejos de Cu(II) con potencial actividad antitumoral (Williams et al., 2008; Islas et al., 2014), antibacterial (López Tévez et al., 2011), y antimicrobiana (López Tévez et al., 2012) y en la sal clorozincato(II) de *sertralina*, que en animales de laboratorio muestra una intensa actividad anti-depresiva (Escudero et al., 2016) y que ha sido objeto de una reciente patente.

El principio activo de una buena parte de los medicamentos se extrae de productos naturales. Aprovechando la fitodiversidad de las forestas sub-tropicales del Noroeste Argentino, investigadores de esa región (varios formados en el rigor de la Fisicoquímica Inorgánica platense)

realizan la extracción, purificación, cristalización y caracterización fisicoquímica y estudian la relación estructura-propiedades farmacológicas de esos productos naturales. Claramente, la cristalografía estructural juega un rol fundamental en estas investigaciones y de ahí mi contribución a esos estudios. Particularmente, en colaboración con personal de la Universidad Nacional de Tucumán, abordamos la determinación estructural de fármacos naturales, tales de 2R-(-)-6-hydroxytremetone, sustancia bioactiva, obtenida a partir de extractos de la planta *Xenophyllum poposum* (Phil) V.A. Funk, empleada en el tratamiento popular de hipertensión arterial, reuma y otras afecciones (Romano et al., 2008), de 4H-1-Benzopyran-4-one,5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-7-methoxy-6,8-dimethyl, extraída de la *Miconia ioneura* (M.i.) *Melastomataceae*, que crece en la región de yungas de la selva tucumana y que presenta actividad antimicrobiana (Tracana et al., 2010) y de 4-hidroxy-3-(3-methyl-2-butenyl) acetophenone, un anti-fungicida extraído de *Senecio nutans* Sch. Bip., *Asteraceae*, (Piro et al., 2013). Con personal de la Universidad Nacional de Salta hacemos lo propio en complejos de lapacholato con iones de metales de transición, tales como Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) (Martínez et al., 2003; Martínez et al., 2005; Farfán et al., 2009; Farfán et al., 2012; Farfán et al., 2015). Lapachol (LapH) es un producto natural que se extrae de la madera del árbol de lapacho (género *Tabebuia ipe*), y sus derivados se emplean como agente anti-tumorales, antibióticos, anti-malaria, y anti-ulcerosos. También se considera LapH con potencial para combatir el cáncer y el protozoo *Trypanosoma cruzi*, causante de la 'enfermedad de Chagas'.

■ 13. NUEVAS COLABORACIONES

En los albores del siglo XXI inicio una breve pero sustantiva colaboración con el grupo de Alejandro Arvía (entonces Director de INIFTA-CONICET), discípulo de H. Schumacher y una autoridad mundial en Electroquímica, sobre electroplateado y un tema de gran interés práctico, esto es, la relación entre estructura cristalina y corrosión de los materiales, relevante en el diseño de agentes pasivantes para impedir el indeseable efecto (Piro *et al.*, 2000; Piro *et al.*, 2002; Bolzán *et al.*, 2007; Pasquale *et al.*, 2007).

También en el 2000, y en colaboración con personal de la UBA, comienzo a interesarme en la estructura molecular de materiales que presentan fases intermedias (mesofases) entre la altamente ordenada del cristal y la totalmente desordenada del líquido, llamados 'cristales líquidos'. Además de sus interesantes propiedades físicas estos materiales son de potencial interés tecnológico por su empleo en pantallas monitoras (*displays*) y otros dispositivos electro-ópticos. Dichos compuestos son normalmente estudiados estructuralmente en su fase de cristal líquido. Sin embargo, la información a nivel molecular que es posible extraer de estos sistemas parcialmente desordenados es limitada. Éste es justamente el terreno de los métodos de difracción de rayos-X, que proveen información estructural detallada a nivel atómico de dichos compuestos en su fase cristalina, permitiendo extrapolar dicha información a la parcialmente ordenada mesofase (Rusjan *et al.*, 2000; Zelcer *et al.*, 2002).

■ 14. ¡NO CORRAN QUE ES PEOR!

El marcado carácter interdisci-

plinario de la Cristalografía Estructural me ha llevado naturalmente a trabajar en una diversidad de temas, incluyendo

- Física del Estado Sólido. Campo ligante, propiedades magnéticas
- Cristalografía experimental y teórica
- Óptica de cristales absorbentes
- Espectroscopía vibracional IR y Raman de sólidos teórica y experimental
- Estados meta-estables
- Superconductores cerámicos
- Fisicoquímica estructural inorgánica, orgánica, bio-inorgánica, metal-orgánica, farmacéutica, mineralógica.
- Fisicoquímica supra-molecular. Preservación y remediación del medio ambiente
- Estructura y propiedades de cristales líquidos,
- etc

Esta diversidad de estudios ha fructificado en más de 260 trabajos publicados en revistas indexadas, muchos en colaboración con decenas de grupos de Argentina, Brasil, Uruguay, Estados Unidos, Reino Unido y España, integrados por unos 260 investigadores, doctorandos y becarios (incluyendo personalidades importantes de la Fisicoquímica Argentina). En los últimos tiempos, han surgido una serie de indicadores (necesariamente imperfectos) que intentan 'medir' la producción científica y su impacto y que, de alguna manera, indican 'quién es quién' en Ciencia. En efecto, de acuerdo a la base de datos del Institute for Scien-

tific Information (ISI), 253 de los artículos mencionados han recibido unas 3692 citas (3294 excluyendo auto-citas), el trabajo más citado posee 161 citas y el índice-*h* correspondiente es igual a 31.

Algunos colegas, desfavorecidos por esta *almetrics*, la desacreditan del mismo modo que un rengón en un tiroteo el huir presurosamente, gritando '¡no corran, que es peor!'

No puedo dejar de mencionar que, en paralelo con la actividad científica, he desarrollado una intensa actividad docente universitaria que es justo considerarla también como de 'formación de recursos humanos'. En efecto a lo largo de mi carrera he dictado cursos de grado sobre Física General, Fisicomatemáticas y Física del Estado Sólido para miles de alumnos y también cursos de post-gradó sobre cristalografía estructural, espectroscopia vibracional de sólidos y óptica cristalina, atendidos por centenares de alumnos.

Por lo expresado, y luego de más de 40 años de trabajo, creo justo reclamar un rol protagónico en el desarrollo de la relación estructura vs propiedades de los materiales en Argentina y también en la enseñanza universitaria de la Física, en general, y en la difusión de la Cristalografía Estructural a nivel nacional e internacional, en particular.

■ 15. EPÍLOGO

En 2006 le propongo a G. Punte (verdadero motor de la instrumentación del LANADI) la presentación de un proyecto, en el marco del llamado Proyectos de Modernización de Equipamiento de Laboratorios de Investigación (PME 2006) de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), para la compra de un difractor de rayos-X automático de última genera-

ción. El mismo fue aprobado y desde el 2009 contamos con un equipo Oxford dual (dos tubos de vacío que proveen sendas radiaciones características $\text{MoK}\alpha$ y $\text{CuK}\alpha$ integrados al goniómetro y que pueden intercambiarse en pocos minutos mediante el programa de control), con detector de área CCD y equipado con un soplador criogénico de vapor de N_2 para medidas a bajas temperaturas (desde unos 90K). ¿Qué más puede pedir un cristalógrafo de moléculas pequeñas e intermedias? Debido a la absorción de radiación-X de baja energía (larga longitud de onda) por parte de elementos pesados en cristales inorgánicos, que produce severa distorsión de los datos de difracción, es necesario emplear la más energética línea característica $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) de un ánodo de molibdeno. Por otra parte, en sólidos moleculares de materiales orgánicos, dominados por los poco absorbentes elementos de la segunda fila de la Tabla Periódica y que, frecuentemente, presentan moléculas de gran porte que difractan pobremente, es ventajoso el empleo de la radiación intrínsecamente más intensa $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) de un ánodo de cobre. Por otra parte, esta radiación es esencial para determinar la quiralidad (basada en dispersión-X anómala) de moléculas orgánicas, un tema no menor que afecta, entre otras propiedades, la actividad biológica de fármacos e inhibidores.

No sería justo el culminar esta reseña sin hacer una pausa para reconocer, entre tantos y generosos desarrolladores de algoritmos cristalográficos que facilitan enormemente nuestro trabajo, al Dr. George M. Sheldrick, Profesor Emérito de Química Estructural de la Universidad de Göttingen, Alemania, un dotado programador y verdadero Benefactor de nuestra actividad durante los últimos 40 años. Su celebrado paquete de programas SHELX

(Sheldrick, 2008), de distribución académica libre, ha sido continuamente actualizado, perfeccionado y su rango de aplicación expandido considerablemente desde su primer genio SHELX-76. Su reciente creación, SHELXT, para la resolución de moléculas de porte pequeño e intermedio, conjuga lo mejor de los métodos de resolución de estructuras desarrollados durante los últimos 80 años, incluyendo métodos de Patterson y directos y también de técnicas de modificación de la densidad electrónica adaptadas de la cristalografía macromolecular. Frecuentemente, SHELXT ni siquiera requiere un conjunto completo de datos de difracción para proveer un modelo molecular preliminar, pero esencialmente correcto, de la sustancia bajo estudio. Corrientemente, esto nos permite tener una respuesta estructural para una sustancia desconocida en unas pocas horas (¡cuando no en minutos!). Si, definitivamente, la metodología ha progresado espectacularmente desde que 40 años atrás me tomó una semana el revelar la posición de los átomos pesados Fe y Sr en la sal nitroprusiato de estroncio, a partir de su mapa de auto-convolución de carga (Patterson).

Una treintena de trabajos, mayormente en colaboración, realizados en los últimos dos años documentan la vitalidad de una pasión por la Ciencia, que probablemente me acompañe hasta el cada vez más cercano e inexorable final.

■ 16. BIBLIOGRAFÍA

Aguirre, G., Boiani, L., Boiani, M., Cerecetto, H., Di Maio, R., González, M., Porcal, W., Denicola, A., Piro, O.E., Castellano, E.E., Sant'Anna, M., Barreiro, E.J. (2005) *New Potent 5-Substituted Benzofuroxans as Inhibitors of Trypanosoma cruzi Growth. Quantitative Structure-Activity*

Relationship Studies. Bioorganic & Medicinal Chemistry **13**, 6336-6346.

Álvarez, G., Varela, J., Márquez, P., Gabay, M., Arias Rivas, C.E., Cuchilla, K., Echeverría, G.A., Piro, O.E., Chorilli, M., Leal, S.M., Escobar, P., Serna, E., Torre, S., Yaluff, G., Vera de Bilbao, N., González, M., Cerecetto, H. (2014) *Optimization of Anti-trypanosomatid Agents: Identification of Non-Mutagenic Drug Candidates with in vivo Activity*. Journal of Medicinal Chemistry **57**, 3984-3999.

Andreeta, J.P., Basso, H.C., Castellano, E.E., Gallo, J.N.H., Martin, A.A., Piro, O.E. (1987) *Crytalllographic Phases and Transport Properties in the Superconducting Tm-Ba-Cu-O Compound System*. Physical Review **B36**, 5588-5591.

Bednorz, J.G.; Müller, K.A. (1986). *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik **B64**, 189-193.

Bolzán, A.E., Güida, J.A., Piatti, R.C.V., Arvia, A.J., Piro, O.E., Sabino, J.R., Castellano, E.E. (2007) *The Formation of N,N,N',N'-Tetramethylformamidinium Disulphide from the Chemical and Electrochemical Oxidation of Tetramethylthiourea. The Vibrational Spectra and Crystal Structure of the Chloride Dihydrate Salt*. Journal of Molecular Structure **871**, 131-139.

Cabrera, M., Simoens, M., Falchi, G., Lavaggi, M.L., Piro, O.E., Castellano, E.E., Vidal, A., Azqueta, A., Monge, A., López de Ceráin, A., Seoane, G., Cerecetto, H., Sagraera, G., González, M. (2007) *Synthetic Chalcones, Flavano-*

- nes and Flavones as Antitumoral Agents: Biological Evaluation and Structure Activity Relationships*. Bioorganic and Medicinal Chemistry **15**, 3356-3367.
- Calvo, R., Levstein, P.R., Castellano, E.E., Fabiane, S.M., Piro, O.E., Oseroff, S.B. (1991) *Crystal Structure and Magnetic Interactions in Bis(D,L-alaninato)copper(II) Monohydrate*. Inorganic Chemistry **30**, 216-220.
- Calvo, R., Steren, C.A., Piro, O.E., Rojo, T., Zuñiga, F.J., Castellano, E.E. (1993) *Crystal Structure and Magnetic Properties of Diaqua(L-aspartato)copper(II)*. Inorganic Chemistry **32**, 6016-6022.
- Castellano, E.E., Piro, O.E., Casado, N.M., Brondino, C.D., Calvo, R. (1998) *Crystal Structure and EPR Spectra of Glycylglycylglycinocopper(II) Bromide Sesquihydrate*. Journal of Chemical Crystallography **28**, 61-68.
- Castellano, E.E., Piro, O.E., Punte, G., Amalvy, J.I., Varetto, E.L., Aymonino, P.J. (1982) *The Crystal and Molecular Structure of Potassium Azidopentacyano cobaltate(III) Dihydrate: $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$* . Acta Crystallographica **B38**, 2239-2242.
- Castellano, E.E., Piro, O.E., Rivero, B.E. (1977) *The Crystal and Molecular Structure of Strontium Nitroprusside Tetrahydrate*. Acta Crystallographica **B33**, 1725-1728.
- Dalosto, S.D., Calvo, R., Piro, O.E., Castellano, E.E. (1999) *Structure of Bis(L-Alaninato) Zinc(II) and Single Crystal EPR Spectra of Cu(II) Impurities*. Journal of Inorganic Biochemistry **73**, 151-155.
- Damianovich H., Trillat, J.-J. (1929) *Recherches sur l'Action de l'Hélium sur le Platine*. Comptes Rendues **188**, 991-992.
- Danil de Namor, A.F., Aparicio-Aragon, W., Nwogu, N., El Gamouz, A., Piro, O.E., Castellano, E.E. (2011) *Calixarene and Resorcinarene Based Receptors: Selective versus Enhanced Hosting Capacity for Mercury (II)*. Structural and Thermodynamics Studies. Journal of Physical Chemistry **B115**, 6922-6934.
- Danil de Namor, A.F., Chahine, S., Castellano, E.E., Piro, O.E. (2005a) *Solvent Control on the Selective, Non-selective and Absent Response of a Partially Substituted Lower Rim Calix(4)arene Derivative for Soft Metal Cations (Hg(II) and Ag(I))*. Structural and Thermodynamic Studies. Journal of Physical Chemistry **A109**, 6743-6751.
- Danil de Namor, A.F., Chahine, S., Castellano, E.E., Piro, O.E., Jenkins, H.D.B. (2005b) *A Preliminary Observation of Additive Thermodynamic Contribution of Pendant Arms to the Complexation of Calixarene Derivatives with Mercury (II)*. Journal Chemical Society, Chemical Communications. 3844-3846.
- Danil de Namor, A.F., Chahine, S., Kowalska, D., Castellano, E.E., Piro, O.E. (2002) *Selective Interaction of Lower Rim Calix(4)arene Derivatives and Bivalent Cations in Solution. Crystallographic Evidence of the Versatile Behaviour of Acetonitrile in Lead(II) and Cadmium(II) Complexes*. Journal American Chemical Society **124**, 12824-12836.
- Danil de Namor, A.F., Piro, O.E., Pulcha Salazar, L.E., Aguilar-Cornejo, A.F., Al-Rawi, N., Castellano, E.E., Velarde, F.J. (1998b) *Solution Thermodynamics of Geometrical Isomers of Pyridino Calix(4)arenes and Their Interaction with the Silver Cation. The X-ray Structure of a 1:1 Complex of Silver Perchlorate and Acetonitrile with 5, 11, 17, 23-tetra-tert-butyl-[25, 26, 27- 28-tetrakis (2-Pyridylmethyl)oxy] Calix(4)arene*. Journal Chemical Society, Faraday Transactions **94**, 3097-3104.
- Danil de Namor, A.F., SuerosVelarde, F.J., Hutcherson, R.G., Piro, O.E., Castellano, E.E. (1998a) *X-ray Diffraction Studies and Solution Thermodynamics of 5,7,17,23-p-tert-Butyl-25,26,27,28-Tetra-(diethylamine)-Etohoxy Calix(4)arene*. Journal Chemical Society, Faraday Transactions **94**, 1257-1261.
- Danil de Namor, A.F., Zvietsivich-Guerra, J.A., Villanueva Salas, J.A., Piro, O.E., Webb, O., El Gamouz, A., Hamdan W.A., Castellano, E.E. (2015) *Calix[4]arene amine modified silica: From fundamentals to new recyclable materials for the removal of chlorophenoxy acids from water*. RCS Advances **5**, 33524-33535.
- De Araujo, A.S., Piro, O.E., Castellano, E.E., Danil de Namor, A.F. (2008) *Combined Crystallographic and Solution Molecular Dynamics Study of Allosteric Effects in Ester and Ketone p-tert-butyl Calix[4]arene Derivatives and their Complexes with Acetonitrile, Cd(II) and Pb(II)*. Journal of Physical Chemistry **A112**, 11885-11894.
- De Araujo, A.S., Sonoda, M.T., Piro, O.E., Castellano, E.E. (2007) *Development of new Cd^{2+} and Pb^{2+} Lennard-Jones parameters*

- for liquid simulations. *Journal of Physical Chemistry* **B111**, 2219-2224.
- Deganello, S., Piro, O.E. (1981) *The Crystal Structure of Calcium Oxalate Monohydrate (Whewellite)*. *Monatshefte Mineralogie* **H.2**, 81-88.
- Escudero, G.E., Laino, C.H., Martini, N., Echeverría, G.A., Piro, O.E., Williams, P.A.M., Ferrer, E.G. (2016) *Zn(II) based novel potential drug containing sertraline as strong antidepressant agent*. (2016), enviado para su publicación.
- Ewald, P.P. (1962) *The World-wide Spread of X-ray Diffraction Methods*, Chapter 25. In Ewald, P.P., Editor. *Fifty Years of X-ray Diffraction*. Published for the International Union of Crystallography by N.V.A Oosthoek's Uitgeversmaatschappij, Utrecht, The Netherlands, 498-499.
- Farfán, R.A., Espíndola, J.A., Gómez, M.I., De Jiménez, M.C.L., Martínez, M.A., Piro, O.E., Castellano, E.E. (2012) *Structural and spectroscopic properties of two new isostructural complexes of lapacholate with cobalt and copper*. *International Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**. DOI: 10.1155/2012/973238.
- Farfán, R.A., Espíndola, J.A., Gómez, M.I., De Jiménez, M.C.L., Piro, O.E., Castellano, E.E., Martínez, M.A. (2015) *Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Properties of $[Zn(Lap)_2(DMF)(H_2O)]$ and Isomorphous $[M(Lap)_2]_n$ (M : Cd, Mn) Complexes*. *Journal of Molecular Structure* **1087**, 80-87.
- Farfán, R.A., Espíndola, J.A., Martínez, M.A., Piro, O.E., Aymonino, P.J. (2009) *Synthesis and crystal structure of a new lapacholate complex with nickel(II), $[Ni(Lap)_2(DMF)(H_2O)]$* . *Journal of Coordination Chemistry* **62**, 3738-3744.
- Fernández, M., Becco, L., Correia, I., Benítez, J., Piro, O.E., Echeverría, G.A., Mederos, A., Comini, M., Lavaggi, M.L., González, M., Cerecetto, H., Costa Pessoa, J., Garat, B., Gambino, D. (2013) *Oxidovanadium(IV) and dioxidovanadium(V) complexes of tridentate salicylaldehyde semicarbazones: searching for prospective anti-trypanosomal agents*. *Journal of Inorganic Biochemistry* **127**, 150-160.
- Galloni, E. E., Roffo, A.E. (1941) E. E. *The Crystalline Structure of Pt_3O_4* . *Chemical Physics* **9**, 875-877.
- Gerpe, A., Aguirre, G., Boiani, L., Cerecetto, H., González, M., Olea-Azar, C., Rigol, C., Maya, J.D., Morello, A., Piro, O.E., Ochoa, C., Azqueta, A., López de Ceráin, A., Monge, A., Yaluff, G. (2006) *Indazole N-oxide derivatives as antiprotozoa agents: Synthesis, biological evaluation and mechanism of action studies*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **14**, 3467-3480.
- González, S.R., Aymonino, P.J., Piro, O.E. (1984) *Spectroscopic Evidence of Vibrational Dipole-Dipole Coupling Between Nitrosyl Groups in Some Nitroprussides*. *Journal of Chemical Physics* **81**, 625-628.
- González, S.R., Piro, O.E., Aymonino, P.J., Castellano E.E. (1986) *Transition Dipole-Dipole Coupling Between the NO Stretching Vibrations of Nitroprusside Ions in $Sr[Fe(CN)_5N(^{16}O,^{18}O)].4H_2O$ and $Ba[Fe(CN)_5N(^{16}O,^{18}O)].3H_2O$ Isotopic Mixtures*. *Physical Review B15*, **33**, 5818-5824.
- Güida, J.A., Aymonino, P.J., Piro, O.E., Castellano, E.E. (1993) *Infrared Spectra and Molecular Structure of Excited Electronic Metastable States of the Nitroprusside Anion, $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$* . *Spectrochimica Acta* **49A**, 535-542.
- Güida, J.A., Piro, O.E., Aymonino, P.J. (1986) *Polarized Infrared Absorption Spectra of $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ with Part of the Anions in the Electronically Excited Metastable State*. *Solid State Communications* **57**, 175-178.
- Güida, J.A., Piro, O.E., Aymonino, P.J. (1988) *Low Temperature Polarized Infrared Spectra of the Nitroprusside Anion in the Electronic Ground and Metastable States in (001) Plates of $Ba[Fe(CN)_5NO].3H_2O$* . *Solid State Communications* **66**, 1007-1010.
- Güida, J.A., Piro, O.E., Aymonino, P.J. (1995) *Infrared Absorption Spectra of Sodium Pentacyanonitrosylsulfate(II) in Two Excited Electronic Metastable States*. *Inorganic Chemistry* **34**, 4113-4116.
- Güida, J.A., Piro, O.E., Aymonino, P.J., Sala, O. (1992) *Polarized Raman Spectra of Single Crystal Barium Nitroprusside Trihydrate, $Ba[Fe(CN)_5NO].2H_2O$* . *Journal of Raman Spectroscopy* **23**, 131-136.
- Güida, J.A., Piro, O.E., Castellano, E.E., Aymonino, P.J. (1989) *Attenuated Total Reflectance Infrared Spectra of Strongly Absorbing Anisotropic Crystals: Orthor-*

- hombic* $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Chemical Physics* **91**, 4265-4272.
- Güida, J.A., Piro, O.E., Schaiquevich, P.S., Aymonino, P.J. (1997) *Infrared Absorption Spectra of Electronically Excited Long-lived Metastable States in* $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Communications* **101**, 471-475.
- Islas, M.S., Martínez Medina, J.J., López Tévez, L.L., Rojo, T., Lezama, L., Grier Merino, M., Callero, L., Cortes, M.A., Rodríguez Puyol, M., Echeverría, G.A., Piro, O.E., Ferrer, E.G., Williams, P.A.M. (2014) *Antitumoral, antihypertensive, antimicrobial and antioxidant effects of a new octanuclear copper(II)-telmisartan complex with an hydrophobic nanometer hole*. *Inorganic Chemistry* **53**, 5724-5737.
- Levstein, P.R., Calvo, R., Castellano, E.E., Fabiane, S.M., Piro, O.E., Rivero, B.E. (1990) *Molecular Structure and Exchange Interactions in Trans-bis (L-2-aminobutyrate) copper(II) and Trans-bis(D,L-2-aminobutyrate) copper(II)*. *Inorganic Chemistry* **29**, 3918-3922.
- López Tévez, L.L., Islas, M.S., Martínez Medina, J.J., Díez, M., Piro, O.E., Castellano, E.E., Ferrer, E.G., Williams, P.A.M. (2012) *Structural, spectral and potentiometric characterization and antimicrobial activity studies of the new Zn(II) complex: $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{cnge})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$* . *Journal of Coordination Chemistry* **65**, 2304-2318.
- López Tévez, L.L., Martínez Medina, J.J., Islas, M.S., Piro, O.E., Castellano, E.E., Bruzzzone, L., Ferrer, E.G., Williams, P.A.M. (2011) *Antibacterial activity asays of a new cadmium complex with o-phenanthroline and cyanoguanidine. Crystal structure, fluorescence properties and chemical speciation studies*. *Journal of Coordination Chemistry* **64**, 3560-3574.
- Machado, I., Marino, L.B., Demoro, B., Echeverría, G.A., Piro, O.E., Leite, C.Q.F., Pavan, F.R., Gambino, D. (2014) *Bioactivity of pyridine-2-thiol N-oxide metal complexes: Bi(III), Fe(III) and Ga(III) complexes as potent anti-Mycobacterium tuberculosis prospective agents*. *European Journal of Medicinal Chemistry* **87**, 267-273.
- Martínez, M.A., de Jiménez, M.C.L., Castellano, E.E., Piro, O.E., Aymonino, P.J. (2003) *Synthesis, structure and properties of zinc(II) complex with the lapacholate anion and ethanol as ligands*. *Journal Coordination Chemistry* **56**, 803-816.
- Martínez, M.A., de Jiménez, M.C.L., Castellano, E.E., Piro, O.E., Aymonino, P.J. (2005) *Two isostructural complexes of Co(II) and Zn(II) with lapacholate, dimethylformamide and water, $[\text{M}(\text{Lap})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$* . *Journal of the Argentine Chemical Society* **93**, 183-193.
- Martino, D.M., Steren, C.A., Calvo, R., Piro, O.E. (1991) *Magnetic and Structural Properties of Bis(D,L-isoleucinato)copper(II)*. *Journal Solid State Chemistry* **90**, 211-215.
- Noblía, P., Vieites, M., Parajón-Costa, B., Baran, E.J., Cerecetto, H., Draper, P., González, M., Piro, O.E., Castellano, E.E., Azqueta, A., López de Ceráin, A., Monge-Vega, A., Gambino, D. (2005) *Vanadium(V) Complexes with Salicylaldehyde Semicarbazone Derivatives bearing in vitro Antitumor Activity toward Kidney Tumor Cells (TK-10). Crystal Structure of $[\text{VO}_2(5\text{-bromosalicylaldehyde semicarbazone})]$* . *Journal of Inorganic Biochemistry* **99**, 443-451.
- Otero, L., Noblia, P., Gambino, D., Cerecetto, H., Di Maio, R., González, M., Ellena, J.A., Piro, O.E. (2003) *Synthesis and characterization of new ruthenium complexes with active ligands against Chagas' disease*. *Inorganica Chimica Acta* **344**, 85-94.
- Otero, L., Vieites, M., Boiani, L., Denicola, A., Rigol, C., Opazo, L., Olea-Azar, Maya, J.D., Morello, A., Krauth-Siegel, R.L., Piro, O.E., Castellano, E.E., González, Gambino, D., Cerecetto, H. (2006) *Novel anti-trypanosomal agents based on palladium nitrofurylthio semicarbazone complexes: DNA and redox metabolism as potential therapeutic targets*. *Journal Medicinal Chemistry* **49**, 3322-3331.
- Palacios, J., Galloni, E. E. (1934) *La estructura cristalina del sulfato cálcico bihidratado (yeso)*. *Anales* **32**, 779-786.
- Pasquale, M.A., Bolzán, A.E., Guida, J.A., Piatti, R.C.V., Arvia, A.J., Piro, O.E., Castellano, E.E. (2007) *A New Polymeric $[\text{Cu}(\text{SO}_3(\text{CH}_2)_3\text{SS}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ Complex Molecule Produced from Constituents of a Superconformational Copper Plating Solution: Crystal Structure, Infrared and Raman Spectra and Thermal Behaviour*. *Solid State Sciences* **9**, 862-868.
- Piro, O.E. (1977) *Estudios Estructurales y Espectroscópicos de Algunos Nitroprusiatos*. Tesis Facultad de Ciencias Exactas, Universidad

Nacional de La Plata.

Piro, O.E. (1983) *Information Theory and the 'Phase Problem' in Crystallography*. Acta Crystallographica **A39**, 61-68.

Piro, O.E. (1985) *Transition Dipole-Dipole Coupling Between the Antisymmetric Stretching Mode of Azido Ligands in $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$* . Physical Review B15, **31**, 1122-1127.

Piro, O.E. (1987) *Optical Properties, Reflectance, and Transmittance of Anisotropic Absorbing Crystal Plates*. Physical Review **B36**, 3427-3435.

Piro, O.E. (2014) *Breve Historia del ADN, su Estructura y Función*. Ciencia e Investigación **64**, 25-50, Sección 2.1.

Piro, O.E. (2016) *Centennial of X-ray diffraction: development of an unpromising experiment with a wrong explanation*. Crystallography Reviews **22**, 198-220.

Piro, O.E., Castellano, E.E., González, S.R. (1988) *Attenuated Total Reflectance Spectra of Strongly Absorbing Anisotropic Single Crystals: Trigonal α -Quartz*. Physical Review **B38**, 8437-8443.

Piro, O.E., Castellano, E.E., Güida, J.A., Aymonino, P.J. (1989a) *Kramers-Kronig Dispersive Analysis and Optical Properties in the Infrared, and Revised Vibrational Behavior of Orthorhombic $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$* . Physical Review **B39**, 1919-1926.

Piro, O.E., Castellano, E.E., Güida, J.A., Aymonino, P.J. (1991) *Crystal Dichroism and the Orientation of Molecular Transition Dipole Moments*. Infrared Physics **31**, 605-609.

Piro, O.E., Castellano, E.E., Piatti, R.C.V., Bolzán, A.E., Arvía, A.J. (2002) *Two thiourea-containing gold(I) complexes*. Acta Crystallographica **C58**, 252-255.

Piro, O.E., Castellano, E.E., Tobón-Zapata, G.E., Blair-Trujillo, S., Baran, E.J. (2002) *Low Temperature Crystal Structure of Natural Diosgenone*. Zeitschrift für Naturforschung **57c**, 947-950.

Piro, O.E., Castellano, E.E., Zuckerman-Schpector, J., De Simone, C.A., Martino, D.M., Steren, C.A. (1997) *Crystal Structure and EPR Spectrum of Dimeric Di- μ -azide-bis[cyanoide(*N,N*-diethylethylenediamine)] copper(II)*. Journal Chemical Crystallography **27**, 129-135.

Piro, O.E., Echeverría, G.A., González-Baró, A.C., Baran, E.J. (2015) *Crystallographic new light on a old complex: $NaMg[Cr(oxalate)_3] \cdot 9H_2O$ and structure redetermination of the isomorphous aluminum(III) compound*. Journal of Coordination Chemistry **68**, 3776-3787.

Piro, O.E., Echeverría, G.A., González-Baró, A.C., Baran, E.J. (2016) *Crystal and molecular structure and spectroscopic behavior of isotopic synthetic analogues of the oxalate minerals stepanovite and zhemchuzhnikovite*. Physics and Chemistry of Minerals **43**, 287-300.

Piro, O.E., Echeverría, G.A., Lizarra, E., Romano, E., Catalán, C.A.N., Brandán, S.A. (2013) *Molecular structure of 4-hidroxy-3-(3-methyl-2-butenyl) acetophenone, a plant antifungal, by X-ray diffraction, DFT calculation, and NMR and FTIR spectroscopy*. Spectrochimica Acta **A101**, 196-203.

Piro, O.E., González, S.R., Aymonino, P.J., Castellano, E.E. (1987) *Infrared Optical Properties and Vibrational Behavior of Anisotropic Crystals: Orthorhombic $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$* . Physical Review **B36**, 3125-3134.

Piro, O.E., Güida, J.A., Massa, N.E., Aymonino, P.J., Castellano, E.E., Basso, H.C., Gallo, J.N.H., Martin, A.A. (1989b) *Infrared Reflectivity and Vibrational Structure of Superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$* . Physical Review **B39**, 7255-7258.

Piro, O.E., Piatti, R.C.V., Bolzán, A.E., Salvarezza, R.C., Arvia, A.J. (2000) *X-ray Diffraction Study of Copper(I)-thiourea Complexes Formed in Sulphate-containing Acid Solutions*. Acta Crystallographica **B56**, 993-997.

Rebolledo, A. P., Vieites, M., Gambino, D., Piro, O.E., Castellano, E.E., Zani, C.L., Fagundes, E.S., Teixeira, L.R.S. Batista, A.A., Beraldo, H. (2005) *Palladium(II) complexes of 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones: spectral characterization, structural studies and cytotoxic activity*. Journal of Inorganic Biochemistry **99**, 698-706.

Rizzi, A.C., Piro, O.E., Castellano, E.E., Nascimento, O.R., Bronzino, C.D. (2000) *Structure and Single Crystal EPR Study of $Cu(II)$ (*L*-threonine) $_2 \cdot H_2O$* . Inorganica Chimica Acta **305**, 19-25.

Rodríguez, J., Gerpe, A., Aguirre, G., Kemmerling, U., Piro, O.E., Arán, V.J., Maya, J.D., Olea-Azar, C., González, M., Cerecetto, H. (2009) *Study of 5-nitroindazoles' anti-Trypanosoma cruzi mode of action: Electrochemical behaviour and ESR spectroscopic studies*. European Journal of Medi-

- cinal Chemistry **44**, 1545-1553.
- Romano, E., Raschi, A., Benavente, A., González, A., Piro, O.E. (2008) *Characterization and crystal structure of 2R-(-)-6-hydroxytremetone from Xenophyllum poposum (Phil.) V.A. Funk*. Natural Product Research **22**, 124-135.
- Rusjan, M., Chaia, Z.D., Piro, O.E., Guillon, D., Cukiernik, F.D. (2000) *Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Tetrakis- μ -carboxylato-bis(dodecylpicotinato)-dicopper (II) Complexes*. Crystal and Molecular Structure of the Decyl Carboxylate Derivative, Acta Crystallographica **B56**, 666-672.
- Sartoris, R.P., Ortigoza, L., Casado, N.M.C., Calvo, R., Castellano, E.E., Piro, O.E. (1999) *Structure, Single Crystal EPR Spectra and Exchange Interactions in $[\text{Cu}(\text{L-proline})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{D,L-proline})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Inorganic Chemistry **38**, 3598-3604.
- Schveigkardt, J.M., Rizzi, A.C., Piro, O.E., Castellano, E.E., Costa de Santana, R., Calvo, R., Brondino, C.D. (2002) *Structural and Single Crystal EPR Studies of the Complex Copper L-glutamine: a Weakly Exchange Coupled System with syn-anti Carboxylate Bridges*. European Journal of Inorganic Chemistry **2002**, 2913-2919.
- Sheldrick, G.M. (2008) *A short history of SHELX*. Acta Crystallographica **A64**, 112-122.
- Steren, C. A., Calvo, R., Piro, O.E., Rivero, B.E. (1989) *Molecular Structure of Bis(L-leucinato) zinc(II) and Single Crystal EPR Spectra of the Substitutionally $^{63}\text{Cu}(\text{II})$ -Doped Complex*. Inorganic Chemistry **28**, 1933-1938.
- Tobón-Zapata, G.E., Piro, O.E., Etcheverry, S.B., Baran, E.J. (1998) *Crystal Structure and IR-Spectrum of Lithium Citrate Monohydrate, $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **624**, 721-724.
- Tracana, M.I., Amani, S.M., Romano, E., Raschi, A.B., Hernández Molina, L.R., Piro, O.E., Castellano, E.E., Benavente, A.M. (2010) *Crystal structure, spectroscopic properties and antimicrobial activity of 4H-1-Benzopyran-4-one, 5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-7-methoxy-6,8-dimethyl from Miconia ioneura (M.i.) Melastomataceae*. Molecular Medicinal Chemistry **21**, 94-104.
- Wagner, C.C., Baran, E.J., Piro, O.E. (1999) *Characterization of bis(isoorotato) diaquamagnesium(II) dihydrate: a potentially useful drug for magnesium supplementation*. Journal of Inorganic Biochemistry **73**, 259-263.
- Wagner, C.C., Baran, E.J., Piro, O.E., Castellano, E.E. (1999) *A New Potentially Useful Complex for Lithium Therapies: Dimeric Monoaqua Lithium Isoorotate*. Journal of Inorganic Biochemistry **77**, 209-213.
- Westbrook, E.M., Piro, O.E., Sigler, P.B. (1984) *The 6-Å Crystal Structure of Δ^5 -3-Ketosteroid Isomerase. Architecture and Location of the Active Center*. Journal Biological Chemistry **259**, 9096-9103.
- Williams, P.A.M., Zinczuk, J., Barrio, D.A., Piro, O.E., Nascimento, O.R., Etcheverry, S.B. (2008) *Potential anti-tumoral properties of a new copper complex with Santonic acid.*, Bioorganic & Medicinal Chemistry **16**, 4313-4322.
- Zelcer, A., Chaia, Z.D., Cukiernik, F.D., Castellano, E.E., Piro, O.E. (2002) *A liquid crystal derived from ruthenium(II,III), and a long-chain carboxylate*. Acta Crystallographica **C58**, m144-m146.

Recuperación de tecnologías ancestrales y sustentables en Jujuy

La vicuña como modelo de producción sustentable

Ciencia e historia se unen para preservar a la vicuña

*Cazando vicuñas anduve en los cerros
Heridas de bala se escaparon dos.*

*- No caces vicuñas con armas de fuego;
Coquena se enoja, - me dijo un pastor.*

*- ¿Por qué no pillarlas a la usanza vieja,
cercando la hoyada con hilo punzó ?
- ¿Para qué matarlas, si sólo codicias
para tus vestidos el fino vellón ?*

Juan Carlos Dávalos, Coquena

Lo primero es pedir permiso a la Pachamama. Porque a ella, en la cosmovisión andina, pertenecen las vicuñas que se extienden por el altiplano de Perú, Bolivia, Chile y Argentina. Una ceremonia ancestral, unida a la ciencia moderna, permite que comunidades y científicos argentinos exploten de manera sustentable un recurso de alto valor económico y social.

La vicuña es una especie silvestre de camélido sudamericano que habita en la puna. Hasta 1950-1960 estuvo en serio riesgo de extinción debido a la ausencia de planes de manejo y conservación. Desde la llegada de los españoles se comenzó con la caza y exportación de los cueros para la obtención de la fibra, que puede llegar a valer U\$600 por kilo, lo que llevó a la casi desaparición de estos animales. Por ese entonces, la población de vicuñas en América era cercana a los 4 millones de ejemplares, en 1950 no eran más de 10.000.

A fines de la década del 70 Argentina, Bolivia, Chile, Perú y Ecuador firmaron un Convenio para la conservación y manejo de la vicuña que permitió recuperar su población hasta contar en la actualidad con más de 76 mil ejemplares en nuestro país.

En Santa Catalina, Jujuy, a 3.800 metros sobre el nivel del mar, investigadores de CONICET, junto a comunidades y productores locales, han logrado recuperar una tecnología prehispánica sustentable para la obtención de la fibra de vicuña. Se trata de una ceremonia ancestral y captura mediante la cual se arrean y esquilan las vicuñas silvestres para obtener su fibra. Se denomina chaku y se realizaba en la región antes de la llegada de los conquistadores españoles. Según Bibiana Vilá, investigadora independiente de CONICET y directora del grupo Vicuñas, Camélidos y Ambiente (VICAM) *"Hoy podemos pensar en volver a hacer ese chaku prehispánico sumado a técnicas que los científicos aportamos para que las vicuñas pasen por toda esa situación sufriendo el menor stress posible. Las vicuñas vuelven a la naturaleza, la fibra queda en la comunidad, y nosotros tomamos un montón de datos científicos."*

El chaku

El chaku es una práctica ritual y productiva para la esquila de las vicuñas. Durante el imperio inca, las cacerías reales o chaku eran planificadas por el inca en persona. En esta ceremonia se esquilaba a las vicuñas y se las liberaba nuevamente a la vida silvestre. La fibra obtenida era utilizada para la confección de prendas de la elite y su obtención estaba regulada por mecanismos políticos, sociales, religiosos y culturales. Se trata de un claro ejemplo de uso sustentable de un recurso natural. Hugo Jacobaccio, zooarqueólogo e investigador principal de CONICET, explica que *"actualmente el chaku concentra hasta 80 personas, pero durante el imperio inca participaban de a miles. Hoy las comunidades venden esa fibra a acopiadores textiles y obtienen un ingreso que complementa su actividad económica principal, el pastoreo de llamas y ovejas"*.

El proceso comienza con la reunión de todos los participantes, luego toman una sogá con cintas de colores reunidos en semicírculo y arrean lentamente a las vicuñas guiándolas hacia un embudo de red de 1 km de largo que desemboca en un corral. Cuando los animales están calmados se los esquila manipulándolos con sumo cuidado para reducir el stress y se los libera. Hoy, 1500 años después del primer registro que se tiene de esta ceremonia, la ciencia argentina suma como valor agregado: el bienestar animal y la investigación científica. En tiempo del imperio Inca, el chaku se realizaba cada cuatro años, actualmente se realiza anualmente sin esquila a los mismos animales *"se van rotando las zonas de captura para que los animales renueven la fibra"* explica Jacobaccio. Según Vilá *"es un proyecto que requiere mucho trabajo pero que demuestra que la sustentabilidad es posible, tenemos un animal vivo al cual esquilamos y al cual devolvemos vivo a la naturaleza. Tiene una cuestión asociada que es la sustentabilidad social ya que la fibra queda en la comunidad para el desarrollo económico de los pobladores locales."*

Yanina Arzamendia, bióloga, investigadora asistente de CONICET y miembro del equipo de VICAM, explica que se

esquilan sólo ejemplares adultos, se las revisa, se toman datos científicos y se las devuelve a su hábitat natural. Además destaca la importancia de que el chaku se realice como una actividad comunitaria *“en este caso fue impulsada por una cooperativa de productores locales que tenían vicuñas en sus campos y querían comercializar la fibra. Además participaron miembros del pueblo originario, estudiantes universitarios y científicos de distintas disciplinas. Lo ideal es que estas experiencias con orientación productiva tengan una base científica.”*

Paradojas del éxito.

La recuperación de la población de vicuñas produjo cierto malestar entre productores ganaderos de la zona. Muchos empezaron a percibir a la vicuña como competencia para su ganado en un lugar donde las pasturas no son tan abundantes. En este aspecto el trabajo de los investigadores de CONICET fue fundamental, según Arzamendia *“el chaku trae un cambio de percepción que es ventajoso para las personas y para la conservación de la especie. Generalmente el productor ve a las vicuñas como otro herbívoro que compite con su ganado por el alimento y esto causa prejuicios. Hoy comienzan a ver que es un recurso valioso y ya evalúan tener más vicuñas que ovejas y llamas. Nuestro objetivo es desterrar esos mitos”,* concluye.

Pedro Navarro es el director de la Cooperativa Agroganadera de Santa Catalina y reconoce los temores que les produjo la recuperación de la especie: *“Hace 20 años nosotros teníamos diez, veinte vicuñas y era una fiesta verlas porque habían prácticamente desaparecido. En los últimos años se empezó a notar un incremento y más próximamente en el último tiempo ya ese incremento nos empezó a asustar porque en estas fincas tenemos ovejas y tenemos llamas”.* Navarro identifica la resolución de estos problemas con el trabajo del grupo VICAM: *“Yo creo que como me ha tocado a mí tener que ceder en parte y aprender de la vicuña y de VICAM, se puede contagiar al resto de la gente y que deje de ser el bicho malo que nos perjudica y poder ser una fuente más productiva.”*

La fibra de camélido

Además de camélidos silvestres como la vicuña o el guanaco, existen otros domesticados como la llama cuyo manejo es similar al ganado, para impulsar la producción de estos animales y su fibra, el Estado ha desarrollado dos instrumentos de fomento. En la actualidad se encuentran en evaluación varios proyectos para generar mejoras en el sector productor de fibra fina de camélidos que serán financiados por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Se trata de dos Fondos de Innovación Tecnológica Sectorial destinados a la agroindustria y al desarrollo social que otorgarán hasta \$35.000.000 y \$8.000.000 respectivamente. Los proyectos destinados a la Agroindustria son asociaciones entre empresas y organismos del sector público con el objetivo de mejorar la calidad de la fibra de camélido doméstico a partir del desarrollo de técnicas reproductivas, mejoramiento genético e innovaciones en el manejo de rebaños; incorporar valor a las fibras a partir de mejoras en la materia prima o el producto final; permitir la trazabilidad de los productos para lograr su ingreso en los mercados internacionales y fortalecer la cadena de proveedores y generar empleos calificados.

La convocatoria Desarrollo Social tiene como fin atender problemas sociales mediante la incorporación de innovación en acciones productivas, en organización social, en el desarrollo de tecnologías para mejorar la calidad de vida de manera sostenible y fomentar la inclusión social de todos los sectores. Otorgará hasta \$8.000.000 por proyecto que mejore las actividades del ciclo productivo de los camélidos domésticos, la obtención y/o el procesamiento de la fibra, el acopio, el diseño y el tejido, el fieltro y la confección de productos.

