

Física Atómica y Molecular

Jueves 28 de septiembre

Centro de Posgrado Sergio Karakachoff

202

11:30 - Efectos relativistas y cooperativos sobre el apantallamiento magnético nuclear de dímeros y clusters de halógenos

Blatter S P¹, Maldonado A F², Aucar G A¹

¹ Dpto. de Física - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura - UNNE & IMIT - CONICET

² Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica

Se denominan enlaces moleculares no-covalentes a los de hidrógeno (HB), de halógenos (XB) o los dobles enlaces de hidrógeno[1]. Entender su naturaleza es uno de los aspectos más candentes e interesantes del área de la química teórica actual. Esto permitiría describir tanto su origen físico como las enormes posibilidades de interacción del tipo ligando-proteína, por ejemplo, que son utilizables como herramientas para aumentar las afinidades y especificidades de los compuestos que se diseñan para actuar como drogas farmacológicas.[2]

En este trabajo presentamos los primeros resultados de cálculos precisos de apantallamientos magnéticos nucleares de RMN en compuestos moleculares lineales conteniendo halógenos: XY ($X; Y = F, Cl, Br, I$). Analizamos su origen electrónico y la magnitud de los efectos relativistas. Como caso particular, estudiamos con mayor detalle los efectos cooperativos en los clusters cíclicos $(FBr)_n$ ($n = 1-5$).

Aplicamos el método de propagadores de polarización relativista (Rel-PPA) [3], implementado en el código Dirac. Los valores no relativistas, NR, del apantallamiento magnético se obtuvieron escalando la velocidad de la luz (c) a infinito de modo de que ellos se obtengan con el mismo esquema de cálculo.

La longitud de enlace de los monómeros XY fue tomada de mediciones experimentales. Empleamos orbitales GIAO a fin de evitar la dependencia del origen de gauge y asegurar la convergencia del conjunto de base. En primer lugar analizamos el apantallamiento magnético de los átomos de halógenos en monómeros y luego en dímeros para determinar el efecto del enlace de halógeno sobre el apantallamiento. Por último, calculamos apantallamientos magnéticos en clusters de $(BrF)_n$ y analizamos los efectos cooperativos que aparecen sobre uno de los núcleos debido a la presencia de otros átomos de halógenos. Se tuvieron en cuenta resultados de estudios recientes relativos a la energía de los clusters mencionados[5].

- [1]. S. J. Grabowski, J. Phys. Chem. A 115, 12340 (2011), S. J. Grabowski, Chem. Rev. 11, 2597 (2011).
- [2]. L. R. Wilcken y otros, Perspective. J. Med. Chem. 56, 1363 (2013).
- [3]. G. A. Aucar, R. H. Romero, and A. F. Maldonado, Int. Rev. on Phys. Chem. 29:1 (2010).
- [4]. R. D. Parra, Comp. Theor. Chem. 1066:47 (2015)

11:55 - Estudio Termodinámico de [Butilamina+Metil-Isobutil-Cetona (MIK), Di-Isopropileter (DIPE), para (288.15 - 308.15) K

Campos V d V¹, Gómez Marigliano A C²

¹ Departamento de Física, Fac. de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán

² Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, CONICET-Universidad Nacional de Tucumán

Se determinó experimentalmente la densidad y viscosidad de los componentes puros y de las mezclas binarias Butilamina (1) + MIK (2) y Butilamina (1)+ DIPE(2) en el rango de temperaturas de (288.15 a 308.15) K, a presión de 960 hPa, utilizando un Viscosímetro Anton Paar SVM 3000/G2 Stabinger. Se calculó el Volumen Molar de Exceso y la Desviación de la Viscosidad. Se obtuvo las ecuaciones de correlación para:

1. Densidad y viscosidad.
2. Volumen molar de exceso y la desviación de la viscosidad

Butilamina+MIK

Las curvas de Volumen Molar de Exceso y Desviación de la Viscosidad son sigmoides. El Volumen Molar de Exceso es negativo y la Desviación de la Viscosidad es positiva hasta aproximadamente la fracción molar $x_1 \cong 0,7$. Como se sabe, la butilamina está fuertemente asociada, por enlaces hidrógeno(N-H-N). De esta manera, y a partir de los resultados podría inferirse que para concentraciones ($x_1 \geq 0,7$) el proceso más significativo es el rompimiento de enlaces hidrógeno de la butilamina. Mientras que a concentraciones menores el proceso más significativo sería la formación de heteroenlaces.

Butilamina+DIPE

Las curvas de Volumen Molar de Exceso y de la Desviación de la Viscosidad son negativas en todo el rango de concentración, presentando un mínimo en $x_1 \cong 0,5$. Puede inferirse, de esta manera, que hay un rompimiento de enlaces hidrógeno de la butilamina, formación de heteroenlaces y acomodamiento intersticial. Estas inferencias fueron corroboradas por espectroscopía Raman e IR.

14:00 - Influencia de interacciones no covalentes y efectos de solvente sobre parámetros magnéticos en fragmentos de ADN

Martínez F^{1, 2}, Aucar G A^{1, 2}

¹ Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (CONICET - Universidad Nacional del Nordeste)

² Departamento de Física, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina.

Las interacciones no covalentes afectan gran cantidad de procesos químicos, físicos y biológicos, siendo motivo de investigaciones tanto experimentales como teóricas. Entre las más importantes se encuentran las interacciones por enlace de hidrógeno y las de stacking, ya que afectan la estructura tridimensional, especificidad y estabilidad de macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos entre otros. A nivel teórico se han logrado enormes progresos en la determinación de las energías involucradas con gran precisión, como así también la influencia de procesos asociados, entre los que se encuentran la cooperatividad. [1, 2]

La medición de los parámetros espectroscópicos de la RMN ha demostrado ser una herramienta muy potente en la determinación de la presencia de este tipo de interacciones, aunque los estudios teóricos que ayuden a entender la influencia de estos sobre los primeros son aún muy escasos. Y mucho más aún si la atención se centra en sistemas con un tamaño apreciable, como el que poseen los sistemas biológicos.[3] Otro aspecto a ser considerado tiene que ver con la presencia del solvente y su influencia en los cálculos teóricos de propiedades magnéticas.

En el presente trabajo se expondrán, de manera sintética, resultados preliminares de cálculos teóricos (a nivel DFT) de apantallamientos magnéticos y acoplamiento indirectos J en sistemas conformados por pares de bases del ADN, los cuales se hallan apilados formando stacks de secuencias variables, según posean mayor número de pares adenina-timina o guanina-citosina. Para lograr una mejor descripción de los sistemas reales, se han tenido en cuenta los efectos ocasionados por las moléculas de agua que se ubican en el entorno. Se logra así el análisis de las interacciones magnéticas intra moleculares (enlaces de hidrógeno y stacking pi-pi) y de aquellas que se producen entre el sistema estudiado y el solvente.

[1]. J. Rezac y P. Hobza, Chem.-A Eur. J., 13, 2983-2989 (2007).

[2]. J. Poater, M. Swart, F. M. Bickelhaupt y C. Fonseca Guerra, Org. Biomol. Chem., 12, 4691-4700 (2014).

[3]. F. Martínez y G. Aucar, Phys. Chem. Chem. Phys., (enviado).

14:25 - Sistema ternario: diisoropil-eter + propanona + (metanol, etanol o propanol) a 298 KMedina Naesses R N¹, Gómez Marigliano A C², Clará R¹¹ *Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán*² *Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, CONICET-Universidad Nacional de Tucumán*

Se obtuvieron datos experimentales de densidad y viscosidad de los sistemas ternarios [propanona (1) + DIPE (2) + metanol, o etanol, o propanol (3)] a 298.15 K. Se calculó el Volumen Molar de Exceso y la Desviación de la Viscosidad y se obtuvieron las ecuaciones de ajuste de estas propiedades en todo el rango de composición.

El Volumen Molar de Exceso es negativo para todas las concentraciones ternarias. Los valores más negativos son para el sistema con metanol y la posición del mínimo está ubicada en la zona de menor concentración del alcohol, lo que podría indicar que en este caso también hay un acomodamiento intersticial de las moléculas de metanol en las estructuras más complejas de los otros componentes del sistema ternario. La desviación de la Viscosidad de estos sistemas ternarios es negativa, siendo más negativa para el sistema con propanol. Los tres sistemas ternarios se correlacionan adecuadamente, dentro del error experimental con las ecuaciones de Nagata-Tamura[1]. Tanto el ajuste por Redlich-Kister [2] como las predicciones con la ecuación de Radjkôvic [3] no son adecuados dentro del error experimental.

La acetona y el DIPE no están asociados al estado puro, mientras que los alcoholes se encuentran fuertemente asociados por enlace hidrógeno, presentando principalmente tetrámeros cíclicos y dímeros abiertos, y el efecto más importante con el proceso de mezcla es la rotura de las autoasociaciones en los alcoholes, a pesar de que haya formación de heterodímeros.

Los espectros IR realizados a distintas composiciones del alcohol, confirman las conclusiones obtenidas a partir del análisis de los resultados macroscópicos.

[1]. I. Nagata, K. Tamura. , 1990. J. Chem. Thermodyn. ,22, 279.

[2]. O. Redlich., A. T..Kister. 1948. Ind. Eng. Chem. 40. 345.

[3]. N. Radojkôvič, A. Tasič, B. Grozdanič, M. Malič. 1977. J. Chem. Thermodyn., 9, 349.

14:50 - Stopping power, la base de datos de la IAEA, estados del tema, interés y tendencias actuales

Montanari C¹

¹ *Instituto de Astronomía y Física del Espacio, CONICET- UBA, Buenos Aires, Argentina*

Se presentará un análisis del estado del tema de pérdida de energía de iones en la materia (stopping power), y su evolución. El objetivo es discutir tanto tendencias como áreas de vacancias teóricas y experimentales [1]. Los valores de stopping power son de interés tecnológico (análisis de blancos por iones, implantación iónica), en física médica (deposición localizada de energía para tratamiento de tumores), astrofísica, daño por radiación (ruptura de enlaces en moléculas complejas), entre otros. Por este motivo los valores confiables teóricos y experimentales son muy requeridos, y los fiteos de datos son muy utilizados [2].

El análisis que presentamos parte la base de datos de stopping de la International Atomic Energy Agency (IAEA) [3], de la cual estoy a cargo de su administración y de la incorporación de nuevos datos. La base fue creada por H. Paul [4] en 1990 y ha sido muy utilizada por la comunidad científica desde entonces. Incluye más de 850 referencias desde las primeras mediciones de stopping en la década de 1930 hasta el presente, siendo actualizada en forma continua.

En la figura 1 mostramos las localizaciones de centros experimentales donde se mide stopping power actualmente. En la figura 2 mostramos la evolución temporal del número de sistemas ion-blanco medidos desde 2001. Podemos notar que en los últimos años las mediciones sobre blancos atómicos es la mitad que sobre blancos moleculares, prevaleciendo los polímeros, óxidos, y algunos materiales biológicos.

[1]. C. C. Montanari, P. Dimitriou, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res B (2017), en prensa.

[2]. Por ejemplo, el código SRIM, de J. F. Ziegler, libre, en <http://www.srim.org/>

[3]. Stopping Power of Matter for Ions <https://www-nds.iaea.org/stopping/>.

[4]. H. Paul, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 3421; AIP Conf. Proc. 1525 (2013) 295.

15:15 - Reunión de división