

ISSN 2953-4267



LIBRO DE RESÚMENES

V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

17 y 18 de octubre 2022





V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2022

Libro de resúmenes de las V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino, realizadas el 17 y 18 de octubre de 2022.

La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Libro digital, PDF.

ISSN 2953-4267



2953-4267



V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2022

AUSPICIANTES

Las V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino fue auspiciado por:

Facultad de
Ciencias Exactas



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



Las V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino agradece a la empresa sponsor por su participación en el Congreso:



ÍNDICE DE CONTENIDO

RESÚMENES DE CONFERENCIAS PLENARIAS..... 9

Sistemas Acoplados por puente Cianuro: espectroscopía, estados excitados y catálisis 10

Luis M. Baraldo

Study of intra and intermolecularly H-bonded molecules and aggregates trapped in cryogenic matrices. From monomers To H-bonded networks. 11

Stéphane Coussan

Nuevos aportes a la química del azufre: síntesis, estructura, espectroscopía y potenciales aplicaciones de compuestos (In) organo-sulfurados 13

Mauricio F. Erben

Influencia del entorno metálico y la inmovilización en matrices sólidas sobre la actividad catalítica de complejos bioinspirados..... 14

Sandra R. Signorella

RESÚMENES DE CONFERENCIAS SEMIPLENARIAS 16

Estudios realizados en el CEQUINOR sobre especies minerales de la República Argentina con el fin de evaluar su potencialidad tecnológica: actividades interdisciplinarias 17

Lía Botto

Metal Organic Frameworks (MOFS) y su integración en plataformas poliméricas para diversas aplicaciones..... 19

Matías Rafti

Superficie de sólidos inorgánicos particulados para la cuantificación, degradación y retención de contaminantes en aguas 20

Graciela Zanini

RESÚMENES DE PRESENTACIONES ORALES 21

Nuevos catalizadores de la oxidación de agua basados en Polipiridinas de rutenio puenteadas por cianuro 22

Pedro O. Abate, María V. Juárez, Luis M. Baraldo

Estudios de biodisponibilidad del complejo Zn(II)-Carbidopa..... 23

Agustín Actis Dato, Valeria Martinez, Evelina G. Ferrer, Patricia A.M. Williams

Aplicación de Wavelets en el campo de la química 24

Leandro Andrini

Evaluación de la actividad antitumoral y los mecanismos de acción de un complejo de cobre (II) con un ligando de Acilhidrazona en células de Cáncer de Mama, esferoides y mamoesferas. 25

Lucia M. Balsa, María R. Rodríguez, Beatriz S. Parajón-Costa, Ana C. González-Baró.

Estudio Físicoquímico de mineral pegmatítico de las Sierras Pampeanas para evaluar su aplicación en la obtención de LiCl..... 26

Vicente Barone, Lucía Barbosa, Miguel Sanservino, Arnaldo Visintin

Complejos moleculares de bromoformo aislados en matriz de argón..... 27

Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano

Evaluación de la activación de la actividad de la fosfatasa alcalina empleando el complejo dimérico CuNaringenina..... 28

Gisela M. Gaddi, Janetsi Y. Caro-Ramírez, Juliana E. Parente, Patricia A.M. Williams, Evelina G. Ferrer

Avances en el procesamiento de cerámicos basados en óxido de circonio y litio .. 29

Nicolás G. Orsetti, Juan P. Yasnó, Martina Gamba, Gabriel Lorenzo, Gustavo Suárez

Sistemas nanohíbridos basados en nanopartículas de magnetita: desarrollo, caracterización y aplicaciones 30

Maria Belen Rivas Aiello, Gabriel Lavorato, Daniel O. Mártire, Carolina Vericat

Adsorción de H en la superficie Zn(0001) y magnetismo d ⁰ : un estudio AB-INITIO.....	31
Odín Vázquez-Robaina, A.V. Gil Rebaza, A.F. Cabrera, C.E. Rodríguez-Torres	
RESÚMENES DE PÓSTERS.....	32
Complejos metalicos de Quinolin-8-Sulfonato con Cu(II): sintesis, estudios estructurales, teóricos y biológicos	33
Hector Baldoni, German Gomez, Martin Fernandez Baldo, Jorge Diaz	
Estudio estructural y espectroscópico de oxalatos triples.....	34
Vicente Barone, Ana González-Baró, Maria M. Torres, Daniel Palacios, Enrique J. Baran	
Revalorizacion del pasivo ambiental (en particular sulfuros y sulfosales) del yacimiento Capillitas (Catamarca) mediante estudios químicos, físicos y mineralógicos	35
Lia Botto, María J. González, María E. Canafoglia, Vicente Barone	
Antitumoral activity of novel 8-Oxyquinolate-platinum(II)-loaded nanostructured lipid carriers targeted with Riboflavin.	36
Tugce Boztepe, Germán A. Islan, Rocio C. Gambaro, Guillermo R. Castro, Ignacio E. León	
Evaluación físico-química de minerales estratégicos con potencial tecnológico en Santa Cruz, Argentina	37
Valentina Brughetti, Simón Talavera, Franco Lopez, María José González, Buratti Juan Matias, Jové Ana Paula, Wasiuniec Fransisco, Barone Vicente	
Acetil-Carnitina: actividad biológica y análisis teórico vibracional	39
Janetsi Y. Caro Ramírez, Carlos A. Franca, Patricia A. M. Williams, Evelina G. Ferrer	
Complejos de acetonitrilo aislados en matriz de argon	40
Sergio F. Carreras, Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano	

Estudios espectroscópicos (IR, Raman) y fotólisis de algunos hiponitritos salinos con radiación UV.....	41
M. Elizabeth Chacón Villalbal, Diana Castañeda Trujillo, ¹ Daniel O. Mártirey Jorge A. Güida	
Mecanismos de oxidación fotoquímica del bromoformo.....	42
Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano	
Estudio de la interacción de plaguicidas con modelos de membranas biológicas mediante SPR.....	43
Luciana B. Delfino, A. Lorena Picone, M. Antonieta Daza Millone	
Síntesis y estudio estructural de heterociclos bioactivos: Triazoles vecinales y sus precursores	44
Edeimis Espitia Cogollo, Sonia E. Ulic, Jorge L. Jios	
Efecto del entorno de coordinación en la oxidación de compuestos fenólicos catalizada por complejos de Cu(II)	45
Joaquín Ferreyra, Claudia Palopoli, Sandra Signorella	
Técnicas de caracterización fisicoquímicas y mineralógicas de posibles meteoritos en Argentina.....	46
Jimenes Santandrea, Federico, Oneschuc, Raia T., Spina Delfina, Canafoglia, Maria E.	
Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de Sunitinib con Oxovanadio(IV)	47
Germán López Robledo, Nayla Lores, Khalil Jori, José Martín Ramallo López, Ignacio Esteban León, María Soledad Islas	
Complejos ternarios de cobre con aminoácidos como agentes antitumorales. estudios biológicos en cultivos celulares	48
Katherine Muñoz Garzón, Carlos Yañez Fernandez, Gianella Facchin, Delia B. Soria, Ana Laura Di Virgilio	
Síntesis y estudio de 3-Dietilditiocarbamato de 2-Trifluorometil Cromona	49
Ena G. Narváez, Eliana Jios, Lorena E. Salvador, Sonia E. Ulic, Jorge L. Jios	

Seguimiento de reacciones para la síntesis de compuestos noveles	50
Melina G. Peluas, Agustín Spaltro, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova	
Quinasa de adhesión focal: modos de unión de inhibidores y métodos de postprocesamiento.....	51
Quispe Patricia, Martinez Leandro, León Ignacio, Lavecchia Martín	
Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad antihipertensiva del complejo Zn(II)-Olmesartan	52
Andrés Restrepo, Valeria Martínez, Verónica De Giusti, Evelina Ferrer, Patricia Williams	
Estudios de actividad superóxido dismutasa en complejos biomiméticos de cobre y manganeso con entorno de coordinación N₄	53
Micaela Richezzi, Claudia Palopoli, Sandra Signorella	
Fabricación y evaluación de la actividad de sustratos SERS flexibles basados en nanopartículas de plata.....	54
María Luz Rizzato, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano	
Microplásticos como contaminantes emergentes del medio ambiente: identificación mediante método espectroscópicos.....	55
Franco D. Rouco, A. Lorena Picone, Luciana Gallo, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova, Lucas S. Rodríguez Pirani	
Oolitas de la FM Colombo, determinaciones físico-químicas.	56
Sofía, Salvadori, Facundo, Scandroglio, Mercedes, Wige Sosa, Lia Botto	
Polipiridinas de rutenio (II) Como fotosensibilizadores para celdas solares: caracterización sobre superficies de TiO₂ (110).....	57
Luciano Sanchez Merlinsky, María E. Pronsato, Carolina Pistonesi, Luis M. Baraldo, Federico J. Williams	
Obtención, caracterización y estudios de actividad de catalizadores miméticos de metaloenzimas.....	58
Sharon Signorella, Claudia Palopoli, Sandra Signorella	

Reacciones fotoquímicas en matriz de argón y en fase gaseosa entre tricloroetileno/d-tricloroetileno y oxígeno molecular	59
luciana M. Tamone, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano	
Caracterización de resinas extraídas de petróleos Argentinos	60
Axel Toledo ., Lucas Rodríguez Pirani , Yanina Bava . Mariana Gerones, Mauricio Erben	
Estudios SERS de índigo sobre plataformas flexibles.....	61
erika M. Valdivia Lozada, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova	
Síntesis y caracterización de una base de Schiff derivada de Sulfaquinoxalina y 5-Bromosalicilaldehído	62
Cristian Villa-Pérez, Juan Cadavid, Ana Laura Di Virgilio, D. Beatriz Soria	

CRONOGRAMA

Horario	Lunes 17 de octubre
9:00	Acto Apertura
9:45-10:45	<p style="text-align: center;">Conferencia Plenaria</p> <p>Dra. Sandra Signorella(IQUIR, UNR) Título: <i>Influencia del entorno metálico y la inmovilización en matrices sólidas sobre la actividad catalítica de complejos bioinspirados.</i></p>
10:45-11:15	<p style="text-align: center;">Café y Discusión de Pósters</p>
11:15-11:45	<p style="text-align: center;">Conferencia Semiplenaria</p> <p>Dr. Matías Rafti(INIFTA, UNLP) Título: <i>Metal Organic Frameworks (MOFs) y su integración en plataformas poliméricas para diversas aplicaciones.</i></p>
11:45-12:15	<p style="text-align: center;">Orales</p> <p>Dra. María Belén Rivas Aiello (INIFTA, UNLP) Título: <i>Sistemas nanohíbridos basados en nanopartículas de magnetita: desarrollo, caracterización y aplicaciones.</i></p> <p>Lic. Lucía Balsa (CEQUINOR, UNLP) Título: <i>Evaluación de la actividad antitumoral y los mecanismos de acción de un complejo de cobre (II) con un ligando de acilhidrazona en células de cáncer de mama, esféricas y mamoesferas.</i></p>
14:30-15:30	<p style="text-align: center;">Conferencia Plenaria</p> <p>Dr.Stéphane Coussan (CNRS, Aix-Marseille University) Título: <i>Study of intra and intermolecularly H-bonded molecules and aggregates trapped in cryogenic matrices. From monomers to H-bonded networks.</i></p>
15:30-16:00	<p style="text-align: center;">Orales</p> <p>Dra. Gisela Gaddi (CEQUINOR,UNLP) Título: <i>Evaluación de la activación de la actividad de la fosfatasa alcalina empleando el complejo dimérico CuNaringenina.</i></p> <p>Dr. Odin Vázquez-Robaina (IFLP,UNLP) Título: <i>Adsorción de H en la superficie Zn(0001) y magnetismo d⁰: un estudio ab-initio.</i></p>
16:00-16:30	<p style="text-align: center;">Café y Discusión de Pósters</p>
16:30-17:00	<p style="text-align: center;">Conferencia Semiplenaria</p> <p>Dra. Graciela Zanini (INQUISUR,UNS) Título: <i>Superficie de Sólidos Inorgánicos Particulados para la cuantificación, degradación y retención de contaminantes en agua.</i></p>
17:00	<p style="text-align: center;">Cierre del primer día: Quinteto de vientos UNLP</p>
19:00	<p style="text-align: center;">Cena Cervecería Antares (Diag. 74 e/ 48 y 49)</p>

Horario	Martes 18 de octubre
	Conferencia Plenaria
9:00-10:00	<p>Dr. Luis Baraldo (INQUIMAE, UBA)</p> <p>Título: <i>Sistemas acoplados por puente Cianuro: Espectroscopia, Estados Excitados y Catálisis.</i></p>
	Orales
10:00-10:30	<p>Lic. Michelle Custodio Castro (CEQUINOR, UNLP)</p> <p>Título: <i>complejos moleculares de bromoformo aislados en matriz de Argón.</i></p> <p>Dr. Leandro Andrini (INIFTA-UNLP)</p> <p>Título: <i>Aplicación de Wavelets en el campo de la química.</i></p>
10:30-11:00	Café y Discusión de Pósters
	Conferencia Semiplenaria
11:00-11:30	<p>Dra. Lía Botto</p> <p>Título: <i>Estudios realizados en CEQUINOR sobre especies minerales de la República Argentina. Evaluación de su potencialidad tecnológica y actividades interdisciplinarias.</i></p>
	Orales
11:30-12:00	<p>Lic. Agustín Actis Dato (CEQUINOR, UNLP)</p> <p>Título: <i>Estudios de biodisponibilidad del complejo Zn(II)-Carbidopa.</i></p> <p>Dr. Pedro Abate (INQUIMAE, UBA)</p> <p>Título: <i>Nuevos catalizadores de la oxidación de agua basados en Polipiridinas de Rutenio puenteadas por cianuro.</i></p>
	Conferencia Plenaria
14:00-15:00	<p>Dr. Mauricio Erben (CEQUINOR, UNLP)</p> <p>Título: <i>Nuevos Aportes a la Química del Azufre: Síntesis, Estructura, Espectroscopía y Potenciales Aplicaciones.</i></p>
	Orales
15:00-15:30	<p>Lic. Nicolás Orsetti (CETMIC, UNLP)</p> <p>Título: <i>Avances en el procesamiento de cerámicos basados en óxido de circonio y litio.</i></p> <p>Dr. Vicente L. Barone (CEQUINOR, UNLP)</p> <p>Título: <i>Estudio fisicoquímico de mineral pegmatítico de las Sierras Pampeanas para evaluar su aplicación en la obtención de LiCl.</i></p>
15:30-16:00	Café y Discusión de Pósters
	Mesa Redonda el desafío del Litio en la Argentina
16:00-17:00	<p>Disertantes:</p> <p>Dr. Roberto Salvarezza, Presidente de Y-TEC</p> <p>Dr. Javier Díaz, Secretario de vinculación e Innovación, UNLP.</p> <p>Ing. Guillermo Garaventa, Investigador Independiente de CIC-PBA.</p> <p>Moderador: Dr. Carlos O. Della Védova.</p>
17:00	Acto Clausura

RESÚMENES DE CONFERENCIAS PLENARIAS

SISTEMAS ACOPLADOS POR PUENTE CIANURO: ESPECTROSCOPIA, ESTADOS EXCITADOS Y CATÁLISIS

Luis M. Baraldo

*Departamento de Química Analítica, Inorgánica y Química Física,
Instituto de Química-Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE),
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
Buenos Aires, Argentina.*

Correo electrónico de contacto: baraldo@qi.fcen.uba.ar

En este seminario presentaré nuestros resultados con respecto a la evidencia de deslocalización en sistemas conteniendo iones metálicos puenteados por el ion cianuro y su impacto en las propiedades espectroscópicas, de estado excitado y en su actividad como catalizadores para la oxidación del agua.

La espectroscopia de polipiridinas de rutenio bimetalicas conteniendo dos iones Ru puenteados por puentes cianuro en sus estados de valencia-mixta nos permitió mostrar que el puente cianuro es capaz de acoplar fuertemente a los orbitales de los iones rutenio. Que este acoplamiento resulte en deslocalización de la carga depende de la energía de los orbitales de d de los iones Ru, lo que puede ajustarse introduciendo modificaciones en los ligandos auxiliares.

También exploramos la dinámica de los estados excitados de varias familias de polipiridinas de rutenio bimetalicas conteniendo dos iones Ru(II) puenteados por puentes cianuro usando espectroscopia ultrarrápida de transiente de absorción en la región vis-NIR. Todos estos compuestos muestran la presencia de transiciones fotoinducidas muy intensas en la región NIR del espectro. Asignamos a estas transiciones como transferencias de carga de intervalencia fotoinducidas (PIIVCT, de acuerdo con sus siglas en inglés) similares a las observadas en el estado fundamental de las especies de valencia mixta de estos mismos compuestos. La energía y forma de estas transiciones indican que el orbital desocupado se extiende a lo largo del puente y se encuentra deslocalizado entre los dos iones metálicos. La vida media de estos estados varía fuertemente dependiendo de la esfera de coordinación de los iones rutenio. Esto es debido a la población de estados excitados localizados que regresan al estado fundamental rápidamente.

Finalmente hemos comenzado a explorar las propiedades de sistemas multimetálicos puenteados por cianuro, donde al menos uno de los iones puede actuar como un catalizador para la oxidación del agua. La particular espectroscopia de estos sistemas multimetálicos nos permitió entender el mecanismo de la reacción de oxidación del agua y evaluar el efecto de acoplamiento por puente cianuro en la reactividad de estos sistemas.

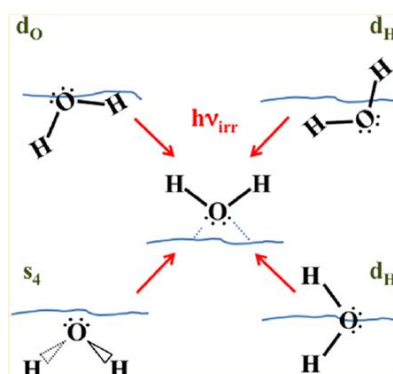
STUDY OF INTRA AND INTERMOLECULARLY H-BONDED MOLECULES AND AGGREGATES TRAPPED IN CRYOGENIC MATRICES. FROM MONOMERS TO H-BONDED NETWORKS

Stéphane Coussan

CNRS, Aix-Marseille University, France

Correo electrónico de contacto: stephane.coussan@univ-amu.fr

The Hydrogen Bond, or the “Bond of Life”, is ubiquitous. Its presence is key to processes on Earth especially in water and aqueous systems, but also in the atmosphere, in mixed water/organic molecules or aggregates as well as the Interstellar Medium (ISM), where water is predominantly observed in the form of Amorphous Solid Water (ASW). This special bond is of primary importance in the organization of living organisms, and certainly played a fundamental role in the emergence of life. We have investigated the effects of selective IR (OPO laser) irradiations on Amorphous Solid Water (ASW) surface molecules. Those ones are known as “dangling OH” molecules, able to accrete small molecules such as ammonia, nitrogen, or methanol, themselves potentially involved in the formation of amino acid precursors [1]. Irradiation of each of the dangling molecules leads to a double OH dangling molecule, interacting with ice surface through its two electronic doublets, displayed in Fig. 1



We have extended this study by a full range IRFEL (FEL: Free Electron Laser) irradiation study, i.e. irradiations from surface modes (Middle InfraRed) to O-H...O H-bond stretching one (THz domain, Far InfraRed). This new set of results reveals that amorphous ice is in fact an organized material highly sensitive to the nature of the IR irradiation source.

Recently we have also completed a study that combines nuclear risk and atmospheric chemistry. This study on mixed water-iodomethane complexes led us to the conclusion that the presence of iodomethane favored the creation of homo-complexes of iodine and water, which limited the atmospheric circulation of iodomethane, a product that is particularly dangerous for human health (alkylating product) [2].

Referencias

[1] Noble, J. A.; Martin, C.; Fraser, H. J.; Roubin, P.; Coussan, S. IR Selective Irradiations of Amorphous Solid Water Dangling Modes: Irradiations vs Annealing Effects, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 20488-20495



V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2022

[2] Sobanska, S.; Houjeij, H.; Coussan, S.; Aupetit, C.; Taamalli, S.; Florent, L.; Cantrel, L.; Gregoire, A.C.; Mascetti, J., Infrared matrix-isolation and theoretical studies of interactions between CH₃I and water, *J. Mol. Struct.*, 2021, 1236, 130342

NUEVOS APORTES A LA QUÍMICA DEL AZUFRE: SÍNTESIS, ESTRUCTURA, ESPECTROSCOPIA Y POTENCIALES APLICACIONES DE COMPUESTOS (IN) ORGANO-SULFURADOS

Mauricio F. Erben

*CEQUINOR (UNLP, CONICET, CCT-La Plata), Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata.*

Correo electrónico de contacto: erben@quimica.unlp.edu.ar

En esta conferencia se presentarán aspectos relacionados con la química de compuestos organosulfurados y su relación con la química inorgánica. Se mostrarán resultados recientes de trabajos realizados en nuestro grupo de investigación respecto de la preparación de nuevas especies de las familias de tioésteres, tiolactonas y macro-politiolactonas, S-nitrosotioles, disulfuros y tioureas.

Se presentarán los detalles relacionados con la preparación utilizando diferentes estrategias sintéticas, incluyendo reacciones de metátesis, de adición y sustitución, así como el uso de reactivos especiales para la transferencia de azufre. Los métodos de aislamiento y purificación de las nuevas sustancias serán también discutidos, así como la caracterización química, fisicoquímica y espectroscópica utilizada.

Se presentarán resultados relacionados con el comportamiento conformacional de las especies objeto de estudio, según un enfoque experimental mediante el uso de técnicas de espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman, complementados con análisis de contorno de bandas y cálculos químico cuánticos. También se mostrarán resultados provenientes del uso de la técnica de aislamiento en matrices a temperaturas criogénicas.

Las estructuras moleculares y cristalinas de las diferentes especies serán discutidas a partir de los resultados de difracción de rayos-X de monocristal. Se mostrará la relación existente entre la preferencia conformacional y la estructura en fase sólida. Las interacciones intermoleculares se analizarán utilizando técnicas como las superficies de Hirshfeld, cálculos de sistemas periódicos y la descripción de la topología del cristal obtenida por el método de Átomos en Moléculas (AIM).

La relación entre estructura molecular y estructura electrónica será investigada utilizando técnicas experimentales de espectroscopías fotoelectrónica (PES) y de aquellas basadas en la fotofragmentación inducida por luz sincrotrón en amplias zonas del espectro, incluyendo excitación tanto de electrones de valencia como de electrones del carozo atómico. Se mostrarán las características propias de los grupos funcionales, así como el efecto ejercido por los sustituyentes.

Las especies tioureas y guanidinas serán tomadas como ejemplo para el estudio de potenciales aplicaciones biológicas, en particular como agentes antimicrobianos contra bacterias multirresistentes que afectan a pacientes que padecen fibrosis quística. Se presentará la experiencia del grupo de trabajo en la obtención de patentes nacionales e internacionales en la temática.

La presentación intentará unir la rica historia y valiosos aportes del CEQUINOR en el estudio espectroscópico de especies moleculares del tipo inorgánico conteniendo azufre, el relacionamiento temático y la importancia de la interacción con campos de la química orgánica, la fisicoquímica y la necesidad de un abordaje interdisciplinario para la ampliar estos alcances y avanzar en potenciales aplicaciones del conocimiento generado.

INFLUENCIA DEL ENTORNO METÁLICO Y LA INMOVILIZACIÓN EN MATRICES SÓLIDAS SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS BIOINSPIRADOS

Sandra R. Signorella

Instituto de Química Rosario (IQUIR -CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina.

Correo electrónico de contacto: signorella@iquir-conicet.gov.ar

Numerosas enzimas que contienen metales de transición aprovechan la rica química redox del oxígeno y sus formas reducidas. Estas metaloenzimas activan pequeñas moléculas oxigenadas en sitios metálicos muy evolucionados con entornos optimizados para desarrollar una variedad de reacciones oxidativas que incluyen biotransformación de moléculas naturales, metabolismo oxidativo de xenobióticos, fosforilación oxidativa, entre otras. Tales sistemas resultan inspiradores para el desarrollo de catalizadores biomiméticos capaces de llevar a cabo una química similar activando pequeñas moléculas oxigenadas, mediante el diseño adecuado de ligandos que reproduzcan aspectos estructurales y electrónicos del biositio [1].

Dependiendo de la naturaleza y geometría del entorno metálico, los complejos de metales de transición pueden actuar como atrapadores de especies reactivas de oxígeno o catalizadores de la oxidación de una gran variedad de sustratos [2-4]. Así, por ejemplo, con ligandos adecuados se puede modular la geometría de coordinación y el potencial redox de la cupla $Mn^{+}/M^{(n-1)+}$ para promover la reactividad de O_2 o H_2O_2 . Además, la eficiencia catalítica y estabilidad de estos sistemas puede incrementarse a través del anclaje covalente del catalizador a un soporte sólido o por inserción en una matriz porosa [5,6]. En particular las sílicas mesoporosas (Fig. 1) tienen una mesoestructura ordenada con área específica y capacidad de adsorción altas. La modulación del tamaño de poro y las propiedades de la superficie las convierte en materiales ideales para hospedar moléculas de diferentes dimensiones, formas y funcionalidades. Es así que, la actividad de los miméticos puede modularse modificando las propiedades de la matriz sólida.

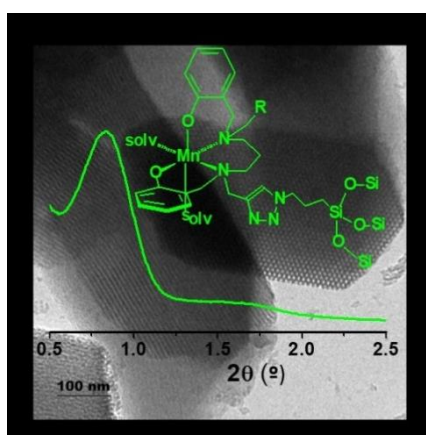


Figura 1: Unión covalente del catalizador a sílica mesoporosa.

En esta charla, describiré algunos sistemas biomiméticos y los factores clave que controlan los procesos redox de catalizadores de Mn y Cu, libres e inmovilizados.

Referencias

- [1] Signorella, S.; Palopoli, C.; Ledesma, G. Coord. *Chem. Rev.*, **2018**, *75*, 365.
- [2] Palopoli, C.; Ferreyra, J.; Conte-Daban, A.; Richezzi, M.; Foj, A.; Doctorovich, F.; Anxolabéhère-Mallart, E. ; Hureau, C. ; Signorella, S. R. *ACS Omega* **2019** ,*4* ,48.
- [3] Merhotra, R. ; Richezzi, M. ; Palopoli, C. ; Hureau, C. ; Signorella, S. *J. Inorg. Biochem.* **2020**, *213*, 111264.
- [4] Richezzi, M.; Ferreyra, J.; Puzzolo, J.; Milesi, L.; Palopoli, C. ; Moreno, D.; Hureau, C. ; Signorella, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202101042.
- [5] Patriarca, M.; Daier, V.; Camí, G.; Pellegrini, N.; Rivière, V; Hureau, C.; Signorella, S. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, *279*, 133.
- [6] Patriarca, M.; Daier, V.; Camí, G. ; Rivière, E. ; Hureau, C. ; Signorella , S. *J. Inor. Biochem.* **2020**, *207* , 111050

**RESÚMENES
DE
CONFERENCIAS
SEMIPLLENARIAS**



ESTUDIOS REALIZADOS EN EL CEQUINOR SOBRE ESPECIES MINERALES DE LA REPÚBLICA ARGENTINA CON EL FIN DE EVALUAR SU POTENCIALIDAD TECNOLÓGICA: ACTIVIDADES INTERDISCIPLINARIAS

Lía Botto

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET), UNLP, La Plata, Argentina

Correo electrónico de contacto: liabotto@yahoo.com.ar

Se reporta el enfoque de la actividad realizada en el ámbito de la Química Inorgánica durante más de 40 años, dirigida, desde el inicio, al estudio físico, químico y mineralógico de recursos minerales del país de potencialidad tecnológica, combinando la actividad científica con el abordaje y remediación de problemas socio-sanitarios, productivos y de control ambiental. Para ello progresivamente se fue constituyendo un grupo de trabajo interdisciplinario en el que se complementó la Química Inorgánica con otras disciplinas como la Geología, la Geoquímica y la Ingeniería. Cabe señalar la importancia del aporte y colaboración de investigadores de otros Centros e Institutos del país (en particular INREMI, PlaPiMu, CINDECA, Lemit, Fac. de Cs Agrarias de la UNLP, INTA, etc.) y del exterior (Universidades de San Carlos-Brasil, Complutense de Madrid y La Sapienza de Roma). La aplicación de diferentes técnicas de análisis estructural, espectroscópico, químico, magnético, térmico, cinético, por diversas microscopías, de superficie, etc., así como la realización de múltiples ensayos de laboratorio, sentó las bases de procesos de aplicación en diversos campos de la Ciencia de los Materiales, lográndose exitosos desarrollos, conducentes a productos de aplicación particularmente en agroindustria, control ambiental y catálisis. Las tareas se llevaron a cabo en el marco de un importante número de proyectos nacionales y de programas de colaboración internacionales que condujeron a la formación de investigadores, realización de tesis doctorales y de licenciatura así como a la publicación científica, la realización de actividades de divulgación y de extensión así como de diseño y aplicación de desarrollos tecnológicos que fueron llevados a la práctica.

La tarea se inicia con el estudio del aprovechamiento de minerales de litio, llegando a la formación de Li_2CO_3 a partir del mineral espodumeno. Se continúa con el estudio de sistemas oxídicos diversos (simples y mixtos) de aplicación en materiales superconductores así como sulfuros y sulfosales de interés en el aprovechamiento metalífero.

Merece un párrafo especial el estudio de aluminosilicatos naturales de yacimientos nacionales, como zeolitas, minerales de arcilla y material piroclástico de erupciones volcánicas recientes. En el primer caso fue probado su empleo como "carrier" de macro, micronutrientes y fungicidas agronómicos, y en los restantes, tanto en el caso de las arcillas ferruginosas como de otras, con bajo contenido en hierro y las cenizas volcánicas, modificadas químicamente con hierro fueron empleadas como materiales de partida para el desarrollo de adsorbentes para su empleo en estrategias de eliminación de As en aguas subterráneas, atendiendo así un problema socio-sanitario que aqueja una fracción importante de poblaciones de la vasta llanura Chaco Pampeana a la que no llega el agua de red. Las



V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2022

actividades de investigación a nivel laboratorio permitieron el escalado a planta piloto y la concreción de plantas de tratamiento para el abastecimiento de agua con un contenido < 10 ppb de As en escuelas rurales de la PBA y poblaciones aledañas. Actualmente se está trabajando en la revalorización del pasivo ambiental de yacimientos metalíferos del NOA, conteniendo metales valiosos y estratégicos.



METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFS) Y SU INTEGRACIÓN EN PLATAFORMAS POLIMÉRICAS PARA DIVERSAS APLICACIONES

Matías Rafti

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto: mrafti@quimica.unlp.edu.ar

Desde la aparición de los primeros reportes en el inicio del siglo donde se destacaban su gran área superficial y versatilidad química, las redes metal-orgánicas o Metal Organic Frameworks (MOFs) han capturado la atención de la comunidad de la ciencia de materiales. Pueden ser descritos como arreglos tridimensionales originados de la coordinación no covalente de linkers orgánicos y centros metálicos, que resultan en una red con porosidad permanente. En un principio despertaron gran expectativa dada su potencialidad para el reemplazo de materiales adsorbentes clásicos como las zeolitas y los derivados del carbón debido a la posibilidad de "sintonizar" la afinidad por un determinado adsorbato. Los resultados obtenidos a lo largo de dos décadas de intensa actividad determinaron que el foco actual de interés se centre en el diseño de heteroestructuras conteniendo MOFs y otros bloques de construcción capaces de aportar diversas funcionalidades. Uno de los ejemplos más interesantes en este sentido es la sinergia posible al generar materiales compósitos conteniendo MOFs y polímeros; en esta charla revisaremos algunas aplicaciones relevantes para la construcción de dispositivos para el sensado y para el almacenamiento y conversión de energía.



SUPERFICIE DE SÓLIDOS INORGÁNICOS PARTICULADOS PARA LA CUANTIFICACIÓN, DEGRADACIÓN Y RETENCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

Graciela Zanini

Instituto de Química del Sur (INQUISUR), CONICET - Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca.

Correo electrónico de contacto: gzanini@uns.edu.ar

Los sólidos inorgánicos poseen superficies con diferentes grupos funcionales reactivos y, en ciertos casos, cargas eléctricas en su estructura. La combinación de grupos funcionales y cargas le brinda a la superficie la posibilidad de interactuar con una gran variedad de sustancias, dando lugar a una cantidad importante de aplicaciones.

A modo de ejemplo, ciertas arcillas con cargas estructurales negativas son capaces de adsorber y rigidizar moléculas catiónicas y de esa manera favorecer su emisión fluorescente. Este fenómeno, conocido principalmente para colorantes, es útil para el desarrollo de técnicas de cuantificación de moléculas catiónicas tóxicas, como ciertos herbicidas y permite el desarrollo de materiales con potencial uso en sensores.

Por otra parte, la superficie de sólidos inorgánicos como los óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos metálicos puede retener colorantes capaces de actuar como fotosensibilizadores, permitiendo la síntesis de materiales capaces de generar especies reactivas de oxígeno.

En general, este tipo de sólido es utilizado de manera particulada, lo que resulta en una alta superficie específica y una eficiente reactividad. Estas propiedades hacen que ellos se puedan utilizar en la síntesis de composites utilizando biopolímeros, manteniendo sus propiedades reactivas y expandiendo sus aplicaciones.

En esta presentación se van a compartir algunos ejemplos de sólidos inorgánicos que participan en algunas de las reacciones mencionadas.

RESÚMENES
DE
PRESENTACIONES
ORALES

NUEVOS CATALIZADORES DE LA OXIDACIÓN DE AGUA BASADOS EN POLIPIRIDINAS DE RUTENIO PUENTEADAS POR CIANURO

Pedro O. Abate,^{1,2} María V. Juárez,^{1,2} Luis M. Baraldo^{1,2}

¹ DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

² CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Pab. 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

Correo electrónico de contacto: abate@qi.fcen.uba.ar

En vistas de disminuir el uso de combustibles fósiles como fuente de energía, una de las estrategias exploradas para la generación de combustibles es simular el proceso fotosintético que ocurre en el reino vegetal, el cual consta de dos semi-reacciones: la oxidación del agua y la reducción de CO₂. La primera reacción es considerada el cuello de botella ya que es cinéticamente demandante al involucrar la transferencia acoplada de 4 protones y 4 electrones. Teniendo esto en cuenta es que resulta imperioso el desarrollo de catalizadores para la oxidación de agua (WOC's) [1]. Entre los WOC's basados en complejos de Ru más eficientes se encuentran aquellos que contienen en su estructura al ligando bda (con bda = 6,6'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) [2]. En este trabajo se plantea explorar la influencia en las propiedades catalíticas al acoplar un centro redox a dos unidades [Ru(bda)(DMSO)].

En el presente trabajo se informa la síntesis y caracterización de tres nuevos complejos polipiridínicos de Ru de fórmula: [(DMSO)Ru(bda)(py)₄(μ-CN)Ru(py)₄(μ-CN)Ru(bda)(DMSO)] (1), *trans*-[Ru(CN)₂(tbutpy)₄] (2) y [(DMSO)Ru(tbutpy)₄(μ-CN)Ru(tbutpy)₄(μ-CN)Ru(bda)(DMSO)] (3) (con tbutpy = 4-tert-butilpiridina, py = piridina). Los complejos sintetizados fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas y computacionales. Las medidas de espectroscopía mono y bidimensionales de RMN permitieron establecer la estructura simétrica de los complejos sintetizados y la asignación de los desplazamientos de los ¹H y ¹³C. A partir de los resultados de cálculos TD-DFT asignaron las transiciones observadas en los espectros UV-Vis para los complejos sintetizados. A partir de medidas electroquímicas y cinéticas de oxidación con [NH₄]₂[Ce(NO₃)₆], como se muestra en la Fig. 1, se determinó que el mecanismo para la oxidación de agua catalizado por (1) corresponde a uno de tipo unimolecular (WNA) con una constante de velocidad $k_{WNA} = 0,130 \text{ s}^{-1}$.

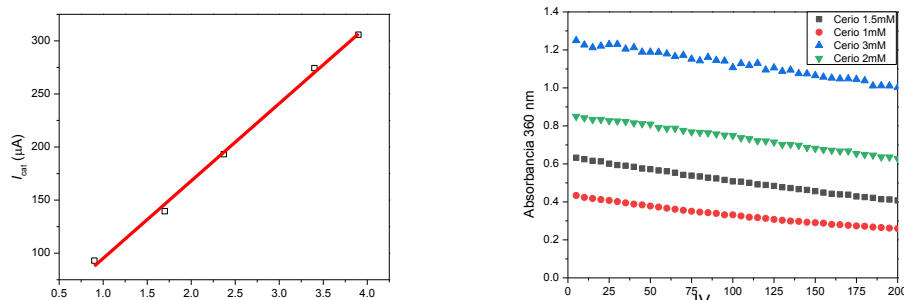


Fig. 1 Variación de I_{cat} vs [1] (μM) y de la absorbancia a 360 nm vs [Ce(IV)] (μM) a pH = 1 (ácido tríflico 0,1 M).

Referencias

- [1] Das, B.; Rahaman, A.; Shatskiy, A.; Verho, O.; Kärkäs, M. D.; Åkermark, B. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, 3326.
 [2] Zhang, B.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 5565.

ESTUDIOS DE BIODISPONIBILIDAD DEL COMPLEJO Zn(II)-CARBIDOPA

Agustín Actis Dato, Valeria Martínez, Evelina G. Ferrer, Patricia A.M. Williams
Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, UNLP, CONICET, asoc. CICPBA), Bv. 120 No 1465, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: a.actisdato@quimica.unlp.edu.ar

Introducción: La complejación con metales es una estrategia prometedora para mejorar la acción terapéutica de fármacos. Previamente utilizamos zinc para sintetizar un complejo binario a partir del ligando carbidopa, un fármaco utilizado para evitar la descarboxilación de L-Dopa y potenciar su acción durante el tratamiento de la enfermedad de Parkinson. Dicho complejo, $[Zn(\text{Carb})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zn-carbidopa), fue caracterizado por espectroscopía FTIR, espectroscopía UV-Vis, resonancia magnética nuclear, medidas de conductividad y determinación de composición elemental [1]. En el trabajo actual se completó la caracterización del compuesto mediante análisis termogravimétrico, se estudió su interacción con albúmina sérica bovina (BSA), cuyas características influyen en la biodisponibilidad de las moléculas, y se midió su coeficiente de reparto en mezcla de agua y octanol para estimar su capacidad para permear la membrana hematoencefálica.

Parte experimental: El análisis termogravimétrico se realizó en un rango de temperatura de 15 - 600 °C, con un aumento de temperatura de 10 °C/min y un flujo de 50 mL/min de O₂. El residuo final se caracterizó mediante espectroscopía FTIR.

La interacción con BSA fue estudiada mediante atenuación de fluorescencia. Se determinó el espectro de fluorescencia de soluciones de albúmina con cantidades crecientes de carbidopa y Zn-carbidopa a tres temperaturas (25, 30 y 37 °C) y se desconvolucionó para obtener el valor de fluorescencia de BSA en cada caso. La influencia de la temperatura y concentración del desactivador sobre el decaimiento de la fluorescencia permitió calcular las constantes cinéticas y termodinámicas de la interacción.

El coeficiente de reparto se determinó partiendo de una solución acuosa de Zn-carbidopa, la cual se mezcló en ampolla de decantación con una fase orgánica compuesta por 1-octanol. La concentración de Zn-carbidopa en fase acuosa antes y luego del reparto fue medida mediante espectroscopía UV-Vis.

Resultados: En el análisis termogravimétrico se determinó que, de las cuatro moléculas de agua del compuesto, dos corresponden a aguas de hidratación y las otras dos se encuentran coordinadas al metal. El residuo final se identificó por espectroscopía de FTIR como ZnO.

Los ensayos de interacción con BSA mostraron que para ambos casos (carbidopa y Zn-carbidopa) la interacción es espontánea, con un proceso de desactivación de tipo estático e impulsada por interacción hidrofóbica entre la proteína y la región no polar de carbidopa.

Los valores de constante de reparto obtenidos sugieren que Zn-carbidopa, al igual que su precursor, serían incapaces de atravesar la membrana hematoencefálica, y por lo tanto no interferiría con la descarboxilación de L-Dopa una vez que este compuesto atravesase la membrana.

Referencias

[1] Actis Dato, A.; Martínez, Valeria R.; Ferrer E.G; P.A.M. Williams. Síntesis del complejo de Zn-Carbidopa y determinación de su actividad antitumoral. XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 19-29 de abril 2021, La Plata (virtual).



APLICACIÓN DE WAVELETS EN EL CAMPO DE LA QUÍMICA

Leandro Andrini

INIFTA (UNLP-CONICET), Diag. 113 y 64; CMaLP, 50 y 115. Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata.

Correo electrónico de contacto: andrini@inifta.unlp.edu.ar

En las décadas recientes, el tema del “análisis wavelet”, dada su importancia en las aplicaciones tecnológicas, ha llamado la atención en diversos campos científicos, más allá del campo de la matemática. De manera análoga al análisis de Fourier, también hay dos entidades matemáticas importantes en el análisis wavelet: la “transformada de wavelet” y la “serie de wavelet”. La transformada wavelet integral se define como la convolución con respecto a la dilatación de la reflexión de alguna función, llamada “wavelet básica”, mientras que la serie de wavelets se expresa en términos de una sola función, llamada “R-wavelet” (o simplemente, wavelet) por medio de dos operaciones muy simples: dilataciones binarias y traslaciones integrales [1]. En otros términos, la transformada de wavelet es un tipo especial de transformada matemática que representa una señal en términos de versiones trasladadas y dilatadas de una onda finita (denominada wavelet madre).

Las wavelets son una herramienta eficiente en la compresión y eliminación de ruido de las señales. Pueden encontrar un número ilimitado de aplicaciones en todos los campos de la química, donde las señales instrumentales son la fuente de información sobre los sistemas o fenómenos químicos estudiados. Además, la calidad de las señales instrumentales decide sobre la calidad de respuesta a las preguntas analíticas básicas: ¿cuántos componentes hay en los sistemas estudiados, ¿cómo son estos componentes y cuáles son sus concentraciones? La compresión eficiente de los conjuntos de señales puede acelerar drásticamente el procesamiento posterior (como, por ejemplo, visualización de datos, modelado (calibración y reconocimiento de patrones), búsqueda en bibliotecas, etc.) [2].

En esta presentación relacionaremos la transformada de Fourier y la transformada de wavelet en la obtención de parámetros estructurales de sistemas inorgánicos obtenidos a partir de espectroscopía de absorción de rayos X en la región extendida (EXAFS) [3]. Trabajaremos sobre las virtudes de la incorporación de diferentes modelos de wavelet para el tratamiento de una misma señal, en virtud de la versatilidad matemática, y la posibilidad de trabajar en el espacio de frecuencias a la vez que en el espacio de coordenadas simultáneamente [4].

Referencias

- [1] Pérez, J. M.; Gómez, M. E.; López, R. E. *Inorg. Chem.*, **2022**, 123, 3542.
- [1] Chui, C. K. (1992). *An introduction to wavelets* (Vol. 1). Academic press, SD (CA), USA.
- [2] Walczak, B. (ed.). (2000). *Wavelets in chemistry*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- [3] Funke, H.; Chukalina, M.; Scheinost, A. C. *J. Synchrotron Radiat.*, **2007**, 14, 426.
- [4] Timoshenko, J.; Kuzmin, A. *Comput. Phys. Commun.*, **2009**, 180, 920.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTITUMORAL Y LOS MECANISMOS DE ACCIÓN DE UN COMPLEJO DE COBRE (II) CON UN LIGANDO DE ACILHIDRAZONA EN CÉLULAS DE CÁNCER DE MAMA, ESFEROIDES Y MAMOESFERAS.

Lucia M. Balsa,¹ **María R. Rodríguez**,² **Beatriz S. Parajón-Costa**,¹ **Ana C. González-Baró**,¹

Martin J. Lavecchia,¹ **Ignacio E. León**¹

¹CEQUINOR; ²CREAS.

Correo electrónico de contacto: luciambalsa@gmail.com

El cáncer de mama es el tipo de cáncer con mayor incidencia en mujeres. El cáncer de mama triple negativo es el tipo más invasivo, con un peor pronóstico debido a los efectos secundarios producidos por la quimioterapia utilizada actualmente, y la baja efectividad de los nuevos tratamientos. Es por esto que se han desarrollado nuevas estrategias que aumenten la eficacia del tratamiento. En este sentido, el estudio de complejos de cobre ha demostrado potencial actividad como agentes antitumorales, atrayendo un creciente interés como alternativas a los fármacos tradicionales de platino. Se ha demostrado que los cationes de cobre son capaces de interactuar con proteínas y ADN, causando daño. El objetivo de este trabajo es investigar la actividad antitumoral y los posibles mecanismos de acción de un complejo de cobre (II) con acilhidrazona [Cu(HL)(H₂O)](NO₃)·H₂O, (CuHL) en modelos de cáncer de mama 2D y 3D.

Se evaluó la citotoxicidad de CuHL en monocapa sobre líneas celulares de cáncer de mama MCF7 y MDA-MB-231, y una línea celular mamaria no tumoral MCF-10. El tratamiento con CuHL durante 24hs produjo una disminución significativa de la viabilidad en ambas líneas tumorales, con una menor actividad sobre la línea no tumoral, demostrando una buena selectividad. Además, el ensayo clonogénico mostró una clara reducción de la proliferación celular en ambas líneas celulares, lo cual se corresponde con los efectos citotóxicos encontrados. Se estudió la naturaleza de la muerte celular producida por CuHL. Se encontró que en ambas líneas celulares el tratamiento con el complejo induce un aumento en las poblaciones apoptóticas tempranas y tardías. Por otro lado, el análisis de la actividad proteasomal mostró que el complejo tenía un efecto inhibitorio sobre la actividad proteasomal similar a la quimotripsina. Se estudió la interacción del complejo con el ADN mediante espectroscopía UV-vis. Se observó un efecto hipocrómico en las bandas espectrales del CT-ADN y CuHL, lo que sugiere que el complejo interactúa con el ADN mediante intercalación. Esto fue confirmado mediante un ensayo de competición con bromuro de etidio y DAPI, compuestos que interactúan con el ADN mediante intercalación y surco menor respectivamente. Además, se observó que el complejo produce daño en el ADN a través del ensayo cometa, demostrando su efecto genotóxico.

Por último se analizó el efecto de CuHL en modelos 3D. Se cultivaron esferoides con MCF7 y MDA-MB-231. El compuesto disminuyó la viabilidad celular en los esferoides, con IC₅₀ cercanos a los obtenidos en el modelo 2D. Además, el tratamiento previo de las células MCF7 con el compuesto condujo a una disminución en el desarrollo normal de los esferoides. Por otro lado, analizamos la capacidad de CuHL de inhibir la formación de mamoesferas, un indicador de su efecto sobre las células madre cancerígenas. El pretratamiento de MCF7 con el complejo produjo una disminución significativa en el desarrollo de mamoesferas.

Teniendo en cuenta la selectividad y la actividad anticancerígena de CuHL en modelos de cáncer 2D y 3D, los resultados indican que es una alternativa interesante para posibles terapias contra el cáncer de mama y sería importante examinar más a fondo este compuesto en experimentos *in vivo*.

ESTUDIO FISCOQUÍMICO DE MINERAL PEGMATÍTICO DE LAS SIERRAS PAMPEANAS PARA EVALUAR SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE LiCl

Vicente Barone¹, Lucía Barbosa², Miguel Sanservino³, Arnaldo Visintin³

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Argentina

² Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), San Luis, Argentina

³ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Argentina

Correo electrónico de contacto: barone@quimica.unlp.edu.ar

La extracción de litio a partir de salares se lleva a cabo utilizando grandes cantidades de agua. Una alternativa es extraerlo del mineral α -espodumeno presente en rocas ígneas pegmatíticas [1]. Actualmente, el proceso de extracción de litio de α -espodumeno requiere un tratamiento térmico para transformarlo a su fase β -espodumeno. Seguidamente la extracción de litio se realiza por la vía hidrometalúrgica. Esta vía genera aguas ácidas y gases contaminantes residuales. Recientemente, se propuso una vía pirometalúrgica que consiste en la reacción entre el β -espodumeno y CaCl_2 para producir LiCl, utilizado luego para sintetizar material activo de baterías Li-ion [2]. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar las características estructurales y espectroscópicas de una muestra mineral proveniente de las Sierras Pampeanas para evaluar su aplicación como materia prima en la obtención de LiCl y posterior transformación a material activo de baterías Li-ion.

La muestra original fue analizada mediante difracción de rayos X de polvos (DRX). Luego, fue calcinada a 1200 °C. La muestra calcinada fue caracterizada mediante DRX y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El difractograma de la muestra original (Fig.1) indica que está compuesta por: α -espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$] (monoclínico SG C2/c) con PDF 89-6663, cuarzo [SiO_2] con PDF 89-8951, albita [$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$] con PDF 89-6423 y moscovita [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{Li})$] con PDF 89-5402. El difractograma de la muestra calcinada (Fig.2) indica la presencia de la fase β -espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$] (tetragonal SG P43212) con PDF 76-0921. Los resultados de FTIR (Fig. 3) muestran estiramientos antisimétricos de los grupos estructurales (Si,Al) O_4 entre 700 y 1200 cm^{-1} y deformaciones angulares correspondientes ubicadas en 340 y 527 cm^{-1} .

La presencia de la fase β -espodumeno, que fue confirmada por DRX y FTIR. La estructura de esta fase asegura una fácil extracción debido a la disponibilidad del litio al ocupar un sitio de coordinación octaédrica (con más del 34% en volumen para los mismos elementos). Por lo tanto, el mineral pegmatítico se puede usar como materia prima para producir LiCl y ser transformado en material catódico de baterías Li-ion.

Referencias

[1] "Aprovechamiento de Minerales de Litio". Botto I.L., Tesis doctoral. Director Prof.Dr.T.G. Krenkel, Fac.Cs.Exactas, UNLP, 1972.

[2] "Extracción de litio de β -espodumeno mediante tratamiento térmico con cloruro de calcio", Barbosa L. y otros, El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinares desde la UNLP, F. J. Díaz (Coordinador), ISBN 978-987-8348-83-4, 2021.

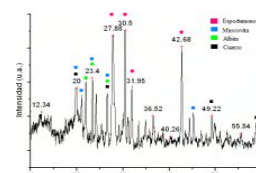


Fig.1. Difractograma de α -espodumeno

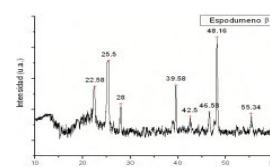


Fig.2. Difractograma de β -espodumeno

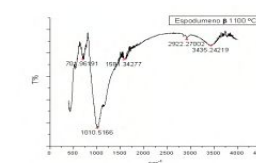


Fig.3 Espectroscopia IR del β -espodumeno

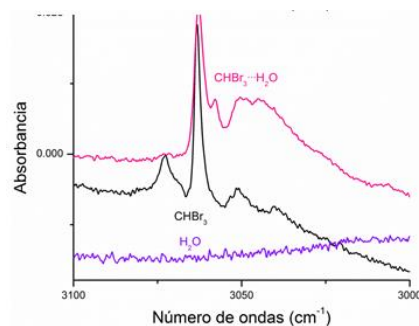
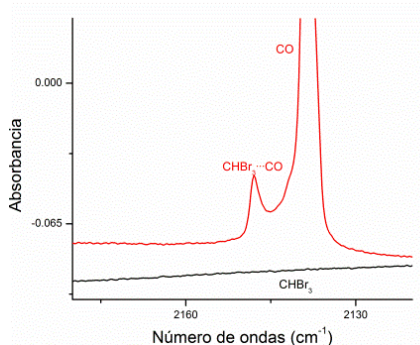
COMPLEJOS MOLECULARES DE BROMOFORMO AISLADOS EN MATRIZ DE ARGÓN

Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

Los compuestos halogenados del tipo CHX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) han sido ampliamente estudiados, en relación a la posibilidad de formación de complejos intermoleculares a través de interacciones de tipo puente de hidrógeno. Se han reportado numerosos trabajos al respecto, tanto experimentales como teóricos. En este trabajo se lograron aislar experimentalmente en matrices criogénicas de Ar los complejos moleculares $\text{CHBr}_3 \cdots \text{CO}$ y $\text{CHBr}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$. Se han reportado en bibliografía complejos moleculares de CHCl_3 aislados en matrices de gases inertes [1] y también en fase gaseosa [2], sin embargo, complejos moleculares del haloformo CHBr_3 han sido estudiados sólo teóricamente [3].



Cada mezcla de interés se preparó a partir de técnicas manométricas estándares en línea de vacío. Posteriormente las mezclas fueron depositadas sobre una ventana de CsI enfriada a temperaturas cercanas a los 10 K. La matriz resultante al igual que la posterior evolución fotoquímica se estudió mediante espectroscopia FTIR. La matriz fue irradiada con una lámpara de Hg(Xe) de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm). El análisis de los espectros IR obtenidos se realizó utilizando como referencia los espectros IR de los monómeros aislados en las mismas condiciones, y los espectros IR simulados mediante el programa Gaussian03, utilizando métodos DFT y MP2. Además para confirmar la asignación se analizó el comportamiento de las mismas respecto al tiempo de irradiación. Los cálculos teóricos predicen que el complejo 1:1 $\text{CHBr}_3:\text{CO}$ de menor energía es aquel donde la interacción ocurre entre el H y el C, $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{CO}$, presenta un $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ teórico de $+11,8 \text{ cm}^{-1}$, en muy buen acuerdo con el valor observado experimentalmente de $+9,9 \text{ cm}^{-1}$ (ver Fig. superior). En este caso la interacción se produce a través de una transferencia de carga desde un par de electrones no enlazantes del átomo de C del CO a un orbital σ^* (C-H) del bromoformo. En caso del sistema $\text{CHBr}_3:\text{H}_2\text{O}$, en el complejo de menor energía la interacción se produce entre el O del agua y el H del bromoformo, $\text{Br}_3\text{CH} \cdots \text{OH}_2$, con un $\Delta\nu_{\text{experimental}}(\text{C-H}) = -4,9 \text{ cm}^{-1}$. (ver Fig. superior).

Las autoras agradecen al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2020-3746) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Ito F. *J. Chem Phys.*, **2012**, 137, 014505.
- [2] Behera B.; Das P. K. *J. Phys. Chem. A.*, **2019**, 123, 1830.
- [3] Ramasami, P.; Ford, T. A. *Theor Chem Accounts.*, **2020**, 139, 110.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LA FOSFATASA ALCALINA EMPLEANDO EL COMPLEJO DIMÉRICO CuNARINGENINA

Gisela M. Gaddi, Janetsi Y. Caro-Ramírez, Juliana E. Parente, Patricia A.M. Williams, Evelina G. Ferrer

CEQUINOR (CONICET-UNLP-Asoc.CICPBA) Boulevard 120, e/ 60 y 64, N°1465, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: giselagaddi@quimica.unlp.edu.ar

Introducción: La fosfatasa alcalina (FAL) es un enzima que presenta actividad fosfohidrolasa liberando como producto fosfato inorgánico. Esta proteína interviene en numerosos aspectos del metabolismo, como por ejemplo en vías de bioseñalización celular o regeneración ósea.

Es un homodímero que presenta en su sitio activo Zn y Mg, el cual contiene 3 uniones metálicas no equivalentes en cada subunidad, dos de ellas ocupadas por iones Zn, uno con actividad catalítica y otro con función estructural. El tercer metal es el catión Mg que también cumple un rol estructural.

En diversos trabajos se ha estudiado que la actividad fosfatasa puede ser potenciada administrando metalodrogas. Nuestro grupo de investigación ha sintetizado un complejo metálico binario de Cobre unido al flavonoide Naringenina (CuNar) [1] para evaluar dicho efecto.

Metodología: se ha evaluado la actividad fosfatasa de FAL en ausencia y presencia de CuNar en condiciones óptimas para el enzima: temperatura 37 °C, buffer fosfato, glicina, NaOH a pH 10,4 empleando el sustrato p-nitrofenil fosfato (PNPP) que libera p-nitrofenol (PNP) (Figura 1)

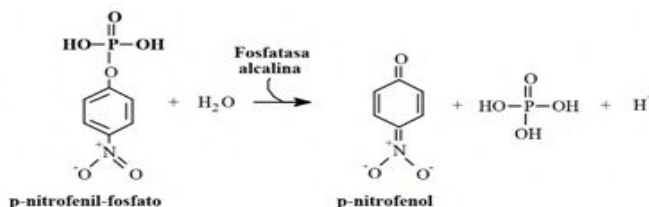


Figura 1: Desfosforilación de p-nitrofenil fosfato catalizada por fosfatasa alcalina.

Se puede monitorear la aparición de PNP mediante espectroscopía UV-Visible a 405 nm durante 1 hora, obteniéndose de las determinaciones los parámetros cinéticos: velocidad máxima (V_{max}), K_m y K_{cat} para FAL y FAL-CuNar considerando que la cinética enzimática sigue el modelo de Michaelis-Menten.

Resultados:

Parámetros Cinéticos	FAL	FAL- CuNar
K_m (M)	$3,00 \times 10^{-6}$	$3,54 \times 10^{-6}$
V_{max} (M/min)	$1,73 \times 10^{-5}$	$3,86 \times 10^{-5}$
K_{cat} (1/min)	2,25	5,01
Eficiencia catalítica K_{cat}/K_m (min/M)	$7,48 \times 10^5$	$1,42 \times 10^6$

De los resultados se desprende que el complejo metálico potencia la actividad fosfatasa de FAL al doble.

Referencias

[1] Tan M, Et al. *Bioinorg Chem Appl*, **2009**, doi:10.1155/2009/347872

AVANCES EN EL PROCESAMIENTO DE CERÁMICOS BASADOS EN OXIDO DE CIRCONIO Y LITIO

Nicolás G. Orsetti^{1,2}, Juan P. Yasnó¹, Martina Gamba^{1,3}, Gabriel Lorenzo^{3,4}, Gustavo Suárez^{1,2}

¹ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), C. Centenario y 506, Gonnet, La Plata, Argentina; ² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), calle 47 y 115, La Plata, Argentina; ³ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNLP), calle 1 y 47, La Plata, Argentina; ⁴ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), calle 47 y 116, La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto: norsetti@cetmic.unlp.edu.ar

Los compuestos pertenecientes al sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ (Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y Li_8ZrO_6) poseen gran interés para el desarrollo de materiales con potenciales aplicaciones energéticas [1]. El objetivo de este trabajo es presentar el estado actual de nuestra investigación sobre los circonatos de litio, mostrando los resultados más relevantes en torno a la obtención y procesamiento de estos compuestos para conformar materiales densos para baterías de Li.

El m- Li_2ZrO_3 (LZO) puro y cristalino fue obtenido a partir de la reacción en estado sólido entre Li_2CO_3 y ZrO_2 , siguiendo una ruta de procesamiento desarrollada por nuestro grupo de trabajo [2,3]. A su vez, actualmente estamos estudiando la obtención de m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a partir de residuos de ZrO_2 dental, cuyos resultados son prometedores. A partir de la optimización del procesamiento coloidal acuoso del LZO obtenido, fue posible conformar materiales de alta densidad y microestructura ordenada, características que resultan adecuadas para su aplicación como electrolitos sólidos en baterías de litio. Las suspensiones acuosas de LZO se procesaron mecánicamente en un molino planetario de alta energía (Fritsch Pulverisette 7), y a partir de ellas se conformaron piezas utilizando la técnica de colado en moldes de yeso (slip casting). Las piezas resultantes se sinterizaron empleando distintos tratamientos térmicos (1050-1250 °C; 3-15 h). También se estudió el efecto de adicionar 3 % p/p de Li_2CO_3 y LiOH en las suspensiones para compensar la pérdida de Li por volatilización a altas temperaturas. Las piezas sinterizadas fueron caracterizadas en base a su composición y microestructura (DRX, SEM y densidad por método de Arquímedes).

Los resultados obtenidos muestran que piezas de LZO con elevada densidad (93 %) y microestructura ordenada, formada por granos de entre 1-2 μm , se obtuvieron a partir del tratamiento térmico a 1200 °C durante 15 horas. Tiempos y temperaturas inferiores a estos valores resultaron en piezas con menor densidad. Temperaturas superiores comprometen la pureza del material debido a la formación de ZrO_2 , producto de la volatilización de Li, por lo cual se concluyó que 1200 °C podría ser la temperatura óptima de sinterización del material. La adición de Li_2CO_3 y LiOH en las suspensiones resultó en piezas de menor densidad, pero reduciendo su contenido de ZrO_2 .

El método utilizado en este trabajo representa la etapa inicial para formular suspensiones cerámicas aptas para el colado de cintas (tape casting), técnica empleada en la fabricación de electrolitos sólidos. A su vez, este procedimiento podría resultar potencialmente útil para la obtención de otros cerámicos de Li, tales como los titanatos, aluminatos y silicatos, con potenciales aplicaciones energéticas.

Referencias

- [1] Orsetti, N. G.; Gamba, M.; Gómez, S.; Yasnó J. P.; Suárez G. *Ceram. Int.*, **2022**, *48*, 8930–8959.
[2] Yasnó J. P., Conconi S.; Visintin A.; Suárez G. *J. Anal. Sci. Technol.*, **2021**, *12*, 15.
[3] Yasnó J. P.; Conconi S.; Suárez G. *Adv. Powder Technol.*, **2022**, *33*, 103514.

SISTEMAS NANOHÍBRIDOS BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA: DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES

Maria Belen Rivas Aiello,¹ Gabriel Lavorato,¹ Daniel O. Mártire, Carolina Vericat¹

¹ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto: belen.rivasaiello@gmail.com

Las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro (MNPs) se hallan entre los nanomateriales más estudiados en los últimos años debido a sus interesantes propiedades y a la posibilidad de modificarlas con diferentes moléculas y recubrimientos, lo que permite introducir múltiples funcionalidades en un mismo nanovehículo. Esto las lleva a ser ampliamente utilizadas para diversas aplicaciones como hipertermia de fluido magnético, imágenes de resonancia magnética (MRI) y administración dirigida de fármacos, así como para la inactivación bacteriana y la remediación de aguas y suelos [1]–[3].

De particular interés son las MNPs sintetizadas mediante métodos en fase orgánica, con los que se pueden obtener nanopartículas de magnetita de alta cristalinidad con un elevado control de tamaño y forma. Las nanopartículas obtenidas por este método son hidrofóbicas, pero pueden ser transferidas a medios acuosos empleando diferentes estrategias. En nuestro grupo se ha estudiado recientemente la transferencia de fase de las mismas utilizando el polímero anfifílico poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno) [4]. Este método no solo permite la encapsulación de las nanopartículas magnéticas dentro de la estructura del PMAO y su solubilización en agua, sino que además permite cargar los ensamblados formados con moléculas fotoactivas capaces de brindar a las nanopartículas distintas funcionalidades.

En este sentido, se mostrará la encapsulación de un fotosensibilizador tipo I, la fenalenona, en MNPs recubiertas con PMAO como sistema modelo para la degradación de un contaminante azoico en agua [5]. Por otro lado se hablará de la encapsulación conjunta de MNP con compuestos de coordinación basados en Pt(II), de modo de obtener un nanosistema que pueda ser empleado como agente dual para mejorar el contraste en Imágenes de Resonancia Magnética Nuclear (MRI) y para Microscopía de Imágenes de Tiempo de Vida de Fosforescencia (PLIM), combinando así dos modalidades de diagnóstico por imagen complementarias y no invasivas.

Referencias

- [1] Di Corato, R.; Béalle, G.; Kolosnjaj-Tabi, J.; Espinosa, A.; Clément, O.; Silva, A. K. A.; Ménager, C. *ACS Nano*, **2015**, *9*, 3, 2904.
- [2] Wu, L.; Mendoza-Garcia, A.; Li, Q.; Sun, S. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 18, 10473.
- [3] Mai, B. T.; Fernandes, S.; Balakrishnan, P. B.; Pellegrino, T. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 5, 999.
- [4] Lavorato, G.V.; Azcárate, J. C.; Rivas Aiello, M. B.; Orozco Henao, J. M.; Mendoza Zélis, P.; Ceolin, M.; Winkler, E.; Fonticelli, M. H.; Vericat, C. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *570*, 151171.
- [5] Rivas Aiello, M. B.; Lavorato, G. C.; Azcárate, J. C.; Orozco-Henao, J. M.; Mendoza Zélis, P.; Cobos, C.J.; Fonticelli, M. H.; Mártire, D.O.; Vericat, C. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, *5*, 5, 7460.

ADSORCIÓN DE H EN LA SUPERFICIE ZN(0001) Y MAGNETISMO d^0 : UN ESTUDIO AB-INITIO.

O. Vázquez-Robaina, A.V. Gil Rebaza, A.F. Cabrera, C.E. Rodríguez-Torres

IFLP-CCT-La Plata-CONICET

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,
C. C. 67, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata,
Argentina; División de Láser, Instituto de Ciencia y
Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La
Habana, La Habana CP 10400, Cuba*

Correo electrónico de contacto: odinovazquez@gmail.com

La observación de ferromagnetismo en el ZnO puro sugiere que el ferromagnetismo en este sistema está correlacionado inequívocamente con los defectos estructurales y constituye una evidencia contundente del carácter intrínseco de dicho fenómeno. Este ferromagnetismo emergente en óxidos no dopados suele denominarse "ferromagnetismo d^0 " [1] o Magnetismo Inducido por Defectos (DIM). Se cree que los defectos son los responsables de iniciar la hibridación en el nivel de Fermi y establecer un ferromagnetismo de largo alcance [2]. Una pista importante para entender el origen de dicha manifestación es que el ferromagnetismo se observa principalmente en películas delgadas o nanopartículas y no en muestras volumétricas. Este hecho sugiere que se trata de un fenómeno fuertemente relacionado con las superficies.

Previamente y de manera experimental hemos estudiado el fenómeno de ferromagnetismo d^0 en polvos submicrométricos de ZnO hidrogenados. Demostramos que para este sistema la respuesta ferromagnética a temperatura ambiente puede activarse y desactivarse respectivamente mediante recocido térmico en atmósferas de H_2 y aire. Las caracterizaciones estructurales y espectroscópicas evidenciaron claras distorsiones en los entornos químicos de los átomos de Zn y pudimos asociarlas a la formación de defectos. A partir del análisis de espectros XANES y de XMCD vimos que el hidrógeno se incorporó a la estructura ZnO actuando como un donante poco profundo que transfería electrones a la banda de conducción (4s-Zn) [3].

Mediante cálculos de energía total por métodos de primeros principios investigamos la adsorción del hidrógeno atómico sobre la superficie polar Zn-ZnO (0001) para diferentes grados de recubrimiento superficial. Calculamos la configuración más estable en función de la separación entre el H y la superficie. Además, hemos simulado los modos de vibración Raman dependiendo de la ubicación del hidrógeno dentro de la estructura y sobre la superficie Zn-ZnO (0001). Los presentes resultados muestran que el ferromagnetismo manifestado depende íntegramente de interacciones netamente superficiales que implican la transferencia de carga desde el nivel 1s-H a los niveles 4s-Zn y 4p-Zn.

Referencias

[1] JMD Coey, *Solid State Sci.* **2005**, 76, 660-667

[2] GZ Xing et al, *AIP Adv.* **2011**, 1, 022152

[3] O Vázquez-Robaina et al, *J. Phys. Chem.* **2019**, C 123, 19851-19861

RESÚMENES
DE
PÓSTERS

COMPLEJOS METÁLICOS DE QUINOLIN-8-SULFONATO CON CU(II): SÍNTESIS, ESTUDIOS ESTRUCTURALES, TEÓRICOS Y BIOLÓGICOS

Hector Baldoni¹, German Gomez¹, Martin Fernandez Baldo¹, Jorge Diaz¹

¹ Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Av. Ejército de los Andes 950, D5700 BPB, San Luis.

Correo electrónico de contacto: radiaz@email.unsl.edu.ar

Las distintas posibilidades estructurales que presentan las sulfonamidas, y de allí su versatilidad como ligandos de iones metálicos, permite utilizarlas en la obtención de complejos con potenciales aplicaciones farmacológicas¹.

En este trabajo se presenta la síntesis de dos complejos de coordinación de Cu(II) a partir de una sal estructuralmente relacionada con sulfonamidas: quinolin-8-sulfonato de 2-amino-1H-benzo[d]imidazol-3-ilo (QUSBZIM). El análisis estructural se realizó mediante DRX de monocristales. Los complejos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y estudios teóricos de química computacional (DFT, QTAIM y NBO). Además, se realizaron ensayos preclínicos para determinar la actividad antifúngica de los complejos.

Los complejos sintetizados se obtuvieron con un muy buen rendimiento lo que permitió obtener monocristales adecuados para dilucidar sus estructuras cristalinas por difracción de Rayos-X (DRX) a partir de la técnica de monocristal. El complejo QUS-Cu(II)/1 cristaliza en el sistema ortorrómbico $Fdd2$ (C_{2v}^{19} , N° 43) mientras que el complejo QUS-Cu(II)/2 cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/n$ (C_{2h}^5 , N° 14). Ambas estructuras se estabilizan por la formación de uniones puente hidrógeno e interacciones hidrofóbicas debido al apilamiento en distintas direcciones de los anillos quinolínicos.

En la caracterización por FTIR la ausencia del anillo bencimidazol en la coordinación con el ión metálico Cu(II) se pone en evidencia al desaparecer las bandas características de los modos de estiramiento y deformación -NH. Además, los modos de estiramiento del grupo sulfonato se encuentran a menores frecuencias con respecto a la sal QUSBZIM lo que indica que estos grupos están participando en la coordinación con el ión metálico Cu(II).

Los estudios teóricos (teoría de los funcionales de la densidad electrónica "DFT", teoría cuántica de átomos en moléculas "QTAIM" y orbitales enlazantes naturales "NBO") permitieron confirmar y mejorar la comprensión de los resultados experimentales. La estructura de los complejos, los poliedros de coordinación y los resultados electrónicos mostraron gran acuerdo.

Para el estudio de la actividad antifúngica, se ensayaron algunos hongos levaduriformes de relevancia clínica como son *Candida albicans* (DMic 972.576), *Candida krusei* (DMic 951.705), *Candida glabrata* (DMic 982.882) y otros. Los ensayos *in vitro* muestran una clara actividad antifúngica frente las levaduras ensayadas.

Referencias

[1] Díaz, J. R. A.; Fernández Baldo, M. A.; Echeverría, G. A.; Baldoni, H. A.; Vullo, D.J. *Enzyme Inhib. Med.Chem* **2016**,31, 51-62

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO DE OXALATOS TRIPLES

Vicente Barone,¹ Ana González-Baró,¹ María M. Torres,^{2,3} Daniel Palacios,^{2,3} Enrique J. Baran¹

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET-UNLP-CICPBA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bvd.120 N° 1465, 1900-La Plata, Argentina.

² Departamento de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, 9400-Río Gallegos, Argentina.

³ Departamento de Ciencias Básicas, UTN-Facultad Regional Santa Cruz, 9400-Río Gallegos, Argentina.

Correo electrónico de contacto: barone@quimica.unlp.edu.ar

Se preparó y caracterizó una serie de oxalatos triples de estequiometría $MM'M'(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ ($MM'M' = MgZnCo/MgMnCo/MnCoZn/Fe/Co/Zn$). Su comportamiento estructural fue investigado por medio de difracción de rayos X en polvos, mostrando una fuerte analogía estructural con la fase ortorrómbica, llamada forma β , de los oxalato-complejos simples de composición $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Fig.1). El comportamiento espectroscópico vibracional de estos oxalatos triples fue investigado por espectroscopia de infrarrojo y Raman (Fig.2). Los resultados obtenidos confirmaron claramente las fuertes analogías estructurales existentes entre estos complejos y las series α - $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$, β - $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ y $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1, 2].

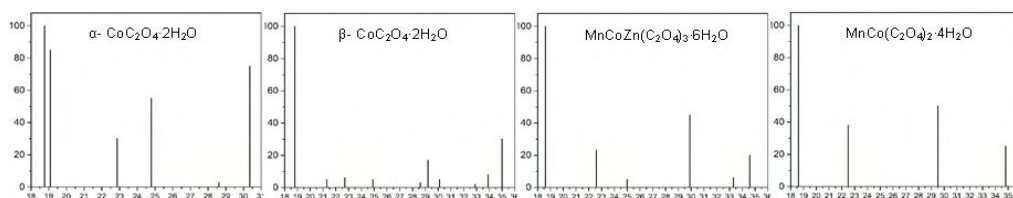


Fig.1. Comparación de los difractogramas de α - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, β - $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $MnCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ y $MnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ en el rango de 2θ entre 18 y 36°.

Este resultado es significativo porque en estos oxalatos simples la modificación α es la forma termodinámicamente más estable. Además, el comportamiento espectroscópico vibracional de todos estos grupos de complejos es totalmente similar, confirmando además las estrechas analogías estructurales existentes entre todos ellos.

Referencias

[1] D'Antonio M.C., Torres M.M., Palacios D., González-Baró A.C., Barone V.L., Baran E.J. *Anales Asoc. Quím. Argent.* **2018**; 105, 41-48.

[2] Torres M.M., Palacios D., González-Baró A.C., Barone V.L., Baran E.J. *Anales Asoc. Quím. Argent.* **2020**; 107, 64-72.

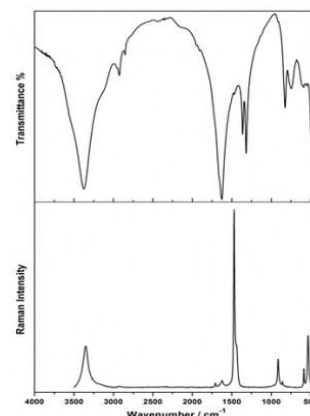


Fig.2. FTIR (arriba) y espectro Raman (abajo) de $MgZnCo(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$

REVALORIZACION DEL PASIVO AMBIENTAL (EN PARTICULAR SULFUROS Y SULFOSALES) DEL YACIMIENTO CAPILLITAS (CATAMARCA) MEDIANTE ESTUDIOS QUÍMICOS, FÍSICOS Y MINERALÓGICOS

Lía Botto¹, María J. González^{1,2}, María E. Canafoglia^{1,3}, Vicente Barone^{1,3}, Patricia Landoni², Romina Verdoia⁴, Paula Belluccini⁴

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET), UNLP, La Plata, Argentina

² Instituto de Recursos Minerales (INREMI-CIC), UNLP, La Plata, Argentina

³ Facultad de Cs. Naturales y Museo (FCNyM) UNLP, La Plata, Argentina

⁴ Laboratorio de Fabricaciones Militares Villa María (FMVM) Córdoba, Argentina

Correo electrónico de contacto: liabotto@yahoo.com.ar

Se reportan los resultados preliminares de la labor realizada en colaboración en el marco de un Acuerdo en trámite entre el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) y el Laboratorio de Fabricaciones Militares Villa María (Córdoba), bajo la supervisión en el área geológica del Prof. Dr. I. Schalamuk.

El trabajo está dirigido a la caracterización mineralógica y físico-química de material procedente de desmontes con el propósito de evaluar su potencialidad comercial. Es sabido que dicho yacimiento fue explotado por Au, Cu y otros metales (período precolombino - fines del siglo pasado) y en los últimos años para la recuperación de la especie semipreciosa rodocrosita. Sin embargo, cabe mencionar que el pasivo ambiental remanente es aún rico en minerales sulfurados con contenido metalífero interesante (cobre, zinc, plomo, plata y oro). Asimismo, se pretende profundizar el estudio químico de algunos elementos livianos de transición así como otros de mayor peso como Ta, Nb, Rh Ru etc., también de los grupos siguientes Bi, Sn, Sb, etc. y tierras raras, todos ellos de importancia geoestratégica en virtud de su empleo en nuevas tecnologías.

La presencia de metales valiosos como oro y plata en proporciones del orden de 1-3 g/tonelada, y los arriba mencionados, hallados en óxidos y sulfuros comunes como pirolusita, pirita, blenda, galena, etc., se analiza desde el punto de vista estructural: formando parte de la red cristalina, por sustitución catiónica o en estado nativo. La estrategia de estudio comprende la aplicación de diferentes técnicas analíticas y procedimientos químicos y físicos: en estado de ejecución la molienda y separación granulométrica, la observación mesoscópica y bajo lupa binocular para su fraccionamiento, así como el estudio y determinación mineralógica de las fracciones por DRX. Los ensayos previstos se efectúan en los laboratorios de las respectivas instituciones mencionadas, así como en otros Centros e Institutos de la UNLP. Se continuará con la realización de tratamientos químicos, así como estudios de reactividad en diferentes medios y cuantificación química por ICP (fases originales, tratadas y disoluciones). Finalmente se contempla la realización de estudios térmicos, por espectroscopia vibracional (FTIR-Raman) y UV-Visible y por microscopia SEM EDS.

El estudio completo apunta a revalorizar recursos que hasta el presente no han sido considerados económicamente viables, prolongando así la vida útil del depósito.

ANTITUMORAL ACTIVITY OF NOVEL 8-OXYQUINOLINATE-PLATINUM(II)-LOADED NANOSTRUCTURED LIPID CARRIERS TARGETED WITH RIBOFLAVIN.

Tugce Boztepe,¹ Germán A. Islan,¹ Rocio C. Gambaro,² Guillermo R. Castro,^{3,4} Ignacio E. León,^{5,6}

¹ Laboratorio de Nanobiomateriales, CINDEFI- Universidad Nacional de La Plata (UNLP)-CONICET, Argentina. ² Instituto de Genética Veterinaria (IGEVEV, UNLP-CONICET), Facultad de Ciencias Veterinarias, UNLP, La Plata, Argentina. ³ Max Planck Laboratory for Structural Biology, Chemistry and Molecular Biophysics of Rosario (MPLbioR, UNR-MPIbpC), Partner Laboratory of the Max Planck Institute for Biophysical Chemistry (MPIbpC, MPG), Centro de Estudios Interdisciplinarios (CEI), Universidad Nacional de Rosario, Maipú 1065, S2000 Rosario, Santa Fe, Argentina. ⁴ Nanomedicine Research Unit (Nanomed), Center for Natural and Human Sciences (CCNH), Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André, SP, Brazil. ⁵ CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET, Asociado a CIC), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Blvd. 120 N° 1465, La Plata 1900, Argentina. ⁶ Cátedra de Fisiopatología, Departamento de Ciencias Biológicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115, La Plata 1900, Argentina.

Correo electrónico de contacto: tugceboztepe@gmail.com

Platinum anticancer drugs have been utilized for decades to cure various types of cancer including testicular, cervical, ovarian, colorectal, bladder, lung, head, and neck cancer. However, dose-limiting toxicity, chemoresistance, drug degradation, low solubility consequently low bioavailability appears as some of the limitations to the use of platinum drugs in clinical applications. Drug delivery systems are developed to overcome the disadvantages of anticancer drugs by improving their antiproliferative effect by accumulating in the tumor area without damaging the healthy tissues [1]. Nanostructured lipid carriers (NLC) are one of the most promising systems for drug delivery as they have a high capacity to load drugs and also increase their apparent solubility, especially if they are hydrophobic molecules [2]. Riboflavin is a water-soluble molecule and it has been reported that its transporters exhibited up-regulation in several tumor types including colon carcinoma cells [3]. This work aims to enhance the availability of 8-QO-Pt in physiological environments through efficient encapsulation to achieve an improved antitumoral activity of RFV-functionalized 8-QO-Pt-loaded NLC. Three NLC formulations were designed with different ratios of RFV added to the lipidic or the aqueous phases. While RFV (10 mg) was added to the first formulation (R1-8-QO-Pt-NLC) into the aqueous phase, in the second formulation (R2-8-QO-Pt-NLC) the RVF (10 mg) was incorporated directly into the lipid phase, whereas in the third one (R3-8-QO-Pt-NLC) 5 mg of RVF was incorporated in the aqueous phase and 5 mg of RFV in the lipid phase before mixing. All the RFV-functionalized 8-QO-Pt-loaded formulations displayed a higher cytotoxic effect in comparison to the free 8-QO-Pt. R1-8-QO-Pt-NLC exhibited the highest cellular uptake (89.5%) in comparison to R2-8-QO-Pt-NLC (25.5%) and R3-8-QO-Pt-NLC (47.7%). Also, R1-8-QO-Pt-NLC showed a higher level of apoptosis than the free 8-QO-Pt. The hemotoxicity assay proved that all the formulations are in an acceptable and low range of hemotoxicity.

References

- [1] T. Boztepe, G.R. Castro, I.E. León, *Int. J. Pharm.* **2021**, 605, 120788.
[2] A. Puri, K. Loomis, B. Smith, J. Lee, A. Yavlovich, E. Heldman, R. Blumenthal, *Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst.* **2009**, 26, 523–580.
[3] V. Tutino, M.L. Defrancesco, M. Tolomeo, V. De Nunzio, D. Lorusso, D. Paleni, M.G. Caruso, M. Notarnicola, M. Barile, *Anticancer Res.* **2018**, 38, 2659–2667.

EVALUACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MINERALES ESTRATÉGICOS CON POTENCIAL TECNOLÓGICO EN SANTA CRUZ, ARGENTINA

Valentina Brughetti,¹ Simón Talavera,¹ Franco Lopez¹, María José González²

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Museo-UNLP; La Plata, Argentina

² Instituto de Recursos Minerales (INREMI-CIC), UNLP, La Plata, Argentina

Correo electrónico de contacto: marijogonzalez@química.unlp.edu.ar

Los procesos hidrotermales ocurren en la naturaleza, en particular el ambiente epitermal se caracteriza por ser somero y de más baja temperatura, además por la presencia de fluidos acuosos enriquecidos en iones metálicos que dan lugar a depósitos de diferentes tipos de: alta o baja sulfuración (se identifican por la asociación mineral), los de baja sulfuración presentan características únicas desde el aspecto geoquímico (enriquecidos en Au). Los fluidos se caracterizan por un pH neutro y medio reductor, con salinidades bajas (<2% NaCl) y la fase gaseosa presente es CO₂ y H₂S; el rango de temperatura está entre los 150° y 300° C. Dicho fluido se encuentra enriquecido en Au; Ag; As; Sb; Se; Hg, los cuales, al encontrar una trampa adecuada, precipitan para formar minerales especialmente sulfuros. En esta presentación se reportan los resultados preliminares de la caracterización fisicoquímica y mineralógica de muestras de depósitos epitermales de baja sulfuración y temperatura localizados en el Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz, Argentina.

En este contexto, se han estudiado muestras que se caracterizan por la presencia de materia orgánica (M.O.) y minerales arcillosos en gran proporción, denominadas como mena ARMO (AR=arcilla, MO=materia orgánica). Las muestras presentan coloraciones verde grisáceas, de aspecto pulverulento y estructura maciza (*Figura 1*).



Figura 1: Muestra mena ARMO

Para el estudio mineralógico se realizó una separación de la fracción arcillosa de aquella fracción pesada formada por sulfuros, mediante el proceso de disolución y decantación. Posteriormente se realizaron estudios de difracción de rayos X sobre la muestra de roca total, la fracción arcilla y la fracción de los minerales pesados, que permitieron identificar las fases minerales. Asimismo, mediante la realización de cortes delgados se pudo determinar la presencia de pirita (Py) y marcasita. En relación a los contenidos de Au y Ag se determinaron mediante ICP, siendo sus valores 3,83 ppm y 91,00 ppm respectivamente. En este caso la mena de Py se encuentra diseminada, siendo de interés por ser portadora de Au. Estudios posteriores de detalle de dimensiones de celda y variaciones en densidad contribuirán al estudio del Au en las piritas.

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA CASITERITA, APLICACIÓN DE TÉCNICAS Y ANÁLISIS COMPARATIVO

Buratti Juan Matias^{1,2}, Jové Ana Paula^{1,2}, Wasiuniec Fransisco^{1,2}, Barone Vicente^{1,2}

¹CEQUINOR (CONICET-UNLP). Dirección: Blvd. 120 1465, La Plata, Provincia de Buenos Aires. Teléfono: 02214454393. ²Facultad de Ciencias Naturales y Museo FCNyM- UNLP. Dirección: Avenida 122 y 60, La Plata, Provincia de Buenos Aires. Teléfono: 02214228479

Correo electrónico de contacto: matiasburattig@gmail.com

La casiterita (SnO_2) es un óxido cuyo interés radica no sólo por ser la principal mena de estaño a nivel mundial, sino también por su capacidad de incorporar en sus redes cristalinas a elementos como el niobio (Nb), tantalio (Ta), indio (In), galio (Ga) y germanio (Ge), con una fuerte aplicación en la industria de las nuevas tecnologías (Whitworth, 2022). De esta manera, ante la demanda creciente por estos elementos, se ha observado una revalorización de los depósitos estanníferos a nivel mundial, junto con un mayor interés por la comprensión de los procesos involucrados para su formación.

Este trabajo se realiza en el marco de la realización de la pasantía *Caracterización Físico Química y Mineralógica de Especies Minerale*s. Comprende el estudio de caracterización y análisis comparativo de la casiterita mediante el empleo de diferentes técnicas convencionales de análisis tales como la observación a muestra de mano, la difracción de polvo de rayos X (DRX), la microscopía petrográfica y electrónica de barrido (MEB) con detector EDAX.

Las muestras abordadas en este estudio fueron brindadas por la División de Geología Aplicada del Museo de Ciencias Naturales de La Plata, correspondiendo a una colección de especímenes provenientes de Mina Pirquitas (Jujuy, Argentina), Vilachay (Catamarca) y otros lugares (África, Italia), con la finalidad de realizar un estudio comparativo, para tal fin, además se incluye SnO_2 de alta pureza. Es de resaltar que una de las especies se corresponde a la variedad estaño madera.

El dióxido de estaño y la conformación de sus depósitos en la República Argentina y el mundo han sido abordados por diferentes autores a lo largo de los años, entre los que pueden citarse a Angelelli (1941 y 1945), Catalano (1929, 1930), Idoyaga (1995), Ahlfeld (1945 y 1950), entre muchos otros. En los últimos años, autores como Pavlova (2014) y Lerouge (2017), han incursionado en las distribuciones de indio y otras tierras raras en minerales como la casiterita y relacionados, haciendo hincapié en las sustituciones dadas para este mineral por cationes como: Fe^{2+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Nb^{5+} y Ta^{5+} .

En este trabajo se pretende realizar una revisión bibliográfica de la literatura que refiere a la casiterita y su contenido en tierras raras y elementos de interés, un estudio comparativo para diferentes muestras con tipos de depósitos particulares (placeres de casiterita, depósitos pegmatíticos, entre otros). La importancia actual de este mineral reside en el desarrollo tecnológico debido a la creación del estaneno similar al grafeno, considerado un super material, por sus propiedades como aislante topológico y su alta eficiencia en conducir la corriente eléctrica.

En este estudio preliminar se procedió a realizar una caracterización de las muestras, junto con la molienda y confección de un difractograma de rayos X con el método de polvo para la casiterita variedad estaño madera procedente de la Mina Pirquitas (Jujuy, Argentina). Se puede afirmar que los picos máximos de casiterita coinciden con los de la variedad madera, además se observaron picos que indicarían un acompañamiento por sílice (cuarzo). Se obtuvieron valores de Sn 96,96% y Fe 3.04% mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con detector EDAX.

ACETIL-CARNITINA: ACTIVIDAD BIOLÓGICA Y ANÁLISIS TEÓRICO VIBRACIONAL

Janetsi Y. Caro Ramírez, Carlos A. Franca, Patricia A. M. Williams, Evelina G. Ferrer

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA),
Blvd. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto: carojanetsi@quimica.unlp.edu.ar

La acetil-L-carnitina (ALC) es un derivado acetilado de la L-carnitina involucrada en el metabolismo energético, presentando además propiedades antioxidantes, neuroprotectoras y angiogénicas y modulando neurotransmisores cerebrales como la acetilcolina, la serotonina y la dopamina. Actualmente, han sido reportados resultados positivos del estudio de ALC en la diabetes, depresión, Alzheimer, enfermedades cardiovasculares, entre otras afecciones [1,2].

A fin de profundizar los estudios acerca de las posibles actividades biológicas de este compuesto, se realizaron estudios *in vitro* de actividad antitiroidea. En general, los fármacos antitiroideos pueden controlar la sobreproducción de las hormonas tiroideas por los siguientes mecanismos de acción: 1) formando complejos donante-aceptor de electrones muy estables con el yodo molecular de la glándula tiroidea, 2) inhibiendo a la enzima tiroideo-peroxidasa (TPO) probablemente coordinándose al centro metálico de la misma, 3) eliminando el sustrato agua oxigenada con la finalidad de impedir la formación de la forma oxidada de la TPO.

En ese sentido, se realizó el estudio de la interacción de la ALC con el yodo a diferentes concentraciones de ALC y siguiendo la reacción por espectroscopia UV-Vis, a fin de observar modificaciones en las bandas del yodo o formación de nuevas bandas, correspondiente a un complejo de transferencia de carga. También se estudió la interacción con la enzima lactoperoxidasa bovina (LPO), (la LPO es considerada estructuralmente similar a la TPO y de más fácil acceso). El estudio con la LPO se realizó de forma indirecta, usando una técnica espectrofotométrica basada en la determinación del producto de la oxidación del ABTS (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) a 411 nm.

Además, a fin de estudiar el comportamiento de la ALC y entender mejor su relación estructura-actividad, se realizó la optimización de la geometría de su estructura cristalina y cálculos teóricos vibracionales (Raman y FTIR) y propiedades electrónicas, usando la teoría de funcional densidad (DFT) con el método B3LYP y el set de pares de bases 6-311+g (d,p).

De las observaciones experimentales se puede destacar el comportamiento dual mostrado por la acetil-L-carnitina, ya que por un lado actúa capturando al yodo y por otro inhibiendo a la enzima LPO ($IC_{50} = 17,6 \mu M$), por tanto, se puede proponer como un potencial agente antitiroideo. También debido al estudio vibracional, los cálculos teóricos permitieron realizar la asignación de sus bandas más importantes, e incluso determinar el porcentaje de contribución de cada uno de los modos vibracionales involucrados en la molécula.

Referencias

- [1] Efimova, E. V.; Guskova, T. A.; Kopelevich, V. M.; Gunar, V. I. *Pharm. Chem. J.*, **2002**, 36, 111.
[2] Traina, G. *Front Biosci.* **2016**, 21, 1314.

COMPLEJOS DE ACETONITRILO AISLADOS EN MATRIZ DE ARGON

Sergio F. Carreras, Michelle T. Custodio Castro, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA).

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
Boulevard 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina.*

Correo electrónico de contacto: sergiocarreras@quimica.unlp.edu.ar

El acetonitrilo, CH_3CN , está presente en la atmósfera como resultado de la quema de biomasa y las emisiones de los automóviles. Debido a su baja reactividad, pequeñas cantidades del mismo son transportadas a la estratosfera, donde reaccionan con átomos de $\text{O}(^1\text{D})$ generando radicales OH, que desempeñan un papel importante en los ciclos catalíticos de destrucción del ozono [1]. Además de su interés desde el punto de vista de la química atmosférica, el CH_3CN es objeto de estudio de la astrobiología [2].

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas consiste en atrapar especies químicas altamente diluidas en una matriz formada por un material inerte, sólido y rígido, formado por gases nobles a temperaturas por debajo de los 15 K. En combinación con la espectroscopia infrarroja permite el estudio de especies reactivas y complejos moleculares prerreactivos. En este trabajo se investigaron los complejos moleculares 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Cl}_2$ y $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHBr}_3$ formados a partir de la mezcla de las especies en matriz de argón en proporción 1:1:200 a 10 K. Posteriormente se estudió su comportamiento fotoquímico utilizando una lámpara de arco de Hg-Xe que proporciona luz UV-Visible de amplio espectro ($200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$), variando la potencia y el tiempo de irradiación. Además se calcularon las estructuras de los complejos moleculares con la aproximación B3LYP/6-311++G(d, p). Se realizó el análisis NBO de los complejos más estables, y se determinaron las interacciones orbitales más importantes.

Para el complejo molecular 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Cl}_2$ se encontraron dos estructuras. En una de ellas, la de menor energía, la interacción se produce por una transferencia de carga de un par de electrones libres del N del acetonitrilo a un orbital σ antienlazante de la molécula de cloro, siendo los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{Cl}-\text{Cl}$ colineales. Los corrimientos de las bandas IR observados experimentalmente coinciden con los teóricos ($\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{exp.}} = +10,7 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{teór.}} = +10,9 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{exp.}} = +6,6 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{teór.}} = +4,2 \text{ cm}^{-1}$). Fue posible además observar activación de la vibración de la molécula de Cl_2 , a 535 cm^{-1} , debido a la pérdida de simetría. En el espectro FTIR de una matriz conteniendo acetonitrilo y bromoformo se observa un corrimiento de $-30,5 \text{ cm}^{-1}$ para la absorción $\nu(\text{C}-\text{H})$ del bromoformo, en acuerdo con el valor calculado de $-20,3 \text{ cm}^{-1}$ para el complejo 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHBr}_3$ de menor energía. Este corrimiento se origina en un debilitamiento del enlace $\text{C}-\text{H}$ debido a una transferencia de carga $\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{H})$. Las matrices formadas fueron irradiadas, y se analizó el comportamiento de las absorciones asignadas a los complejos moleculares, lo que permitió reforzar la asignación propuesta.

Agradecimientos: Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, CONICET (PIP-0352 y PUE-17-BD20170173CO), UNLP (UNLP-11/822) y ANPCyT (PICT2018-4355 y PICT2020-3746) por el apoyo financiero.

Referencias

[1] Hickson, K. M.; Loison, J. C.; *J. Phys. Chem.* **2022**, *126*, 3903-3913

[2] Bernstein, P.; Ashbourn, F. M.; Sandford, A.; Allamandola, J.J. *Astrophys.* **2004**, *601*, 365-370

ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS (IR, RAMAN) Y FOTÓLISIS DE ALGUNOS HIPONITRITOS SALINOS CON RADIACIÓN UV.

M. Elizabeth Chacón Villalba^{1,2,3} L. Diana Castañeda Trujillo,¹ Daniel O. Mártire⁴ y Jorge A. Güida^{1,2,5}

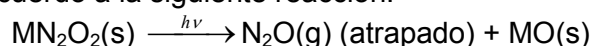
¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Boulevard 120 N°1465, La Plata.; ² Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería; UNLP; ³ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA); ⁴ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP; ⁵ Departamento de Ciencias Básicas; Universidad Nacional de Luján, Rutas 5 y 7 Luján.
Correo electrónico de contacto: guida@quimica.unlp.edu.ar

La investigación sobre compuestos fotoactivos que pueden ser usados en terapia fotodinámica ha adquirido importancia recientemente [1]. Complejos conteniendo grupos nitrosilos, hiponitritos y compuestos orgánicos capaces de liberar esas y otras moléculas, relevantes desde el punto de vista fisiológico, son compuestos que pueden ser usados potencialmente en esos tratamientos.

En este trabajo se presentan los resultados recientes sobre estudios espectroscópicos (infrarrojo y Raman) y de fotólisis de hiponitritos de bario, magnesio, plomo y cadmio, continuación de los ya publicados oportunamente.[2]

Los compuestos se obtuvieron por reacción entre soluciones acuosas de sales del catión (principalmente cloruros) con solución de trans-hiponitrito de sodio comercial. Los precipitados formados se separaron por filtración, se lavaron y se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo. Las bandas de infrarrojo relevantes que fueron reportadas en la literatura para el hiponitrito de sodio están centradas aproximadamente en la región 1050 ($\nu(\text{NO})_{\text{asim}}$) y 500 cm^{-1} ($\delta(\text{NNO})_{\text{f.de plano}}$) y las bandas Raman a 1380 ($\nu(\text{NN})$, ν_1), 1140 ($\nu(\text{NO})$, ν_2), 700 ($\delta(\text{NNO}_{\text{sim}})$, ν_3) y 325 cm^{-1} (modo de red) [3]. Las frecuencias vibracionales precisas varían para cada sal.

La radiación de una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda=253,7$ nm) produce la fotólisis de los hiponitritos estudiados de acuerdo a la siguiente reacción:



Las cinéticas de los hiponitritos estudiados se siguieron por espectroscopia de infrarrojo a diferentes tiempos de irradiación. Como medida de la desaparición del hiponitrito se evaluaron las áreas de las bandas de estiramiento y deformación angular del NO (medidas en absorbancia), bandas a aproximadamente 1000 y 500 cm^{-1} , respectivamente. La cinética de formación del $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ que queda atrapado en los microcristales de las muestras se siguió con la banda a aproximadamente 2200 cm^{-1} ($\nu(\text{NN}_{\text{N}_2\text{O}})$). Las áreas de bandas para la desaparición del hiponitrito se ajustaron con una función $y=y_0+a e^{-kt}$, mientras que el crecimiento del área de banda del modo $\nu(\text{NN})_{\text{N}_2\text{O}}$ se ajustaron usando una función $y=a(1- e^{-kt})$. En consecuencia todas las cinéticas pudieron ser ajustadas a una ley de primer orden. Como los parámetros k de los hiponitritos de bario, cadmio y plomo coinciden dentro del error experimental para las curvas de decaimiento y crecimiento, se puede interpretar que el óxido nitroso se forma a expensas de la descomposición del hiponitrito. Para el caso del hiponitrito de magnesio las constantes de velocidad no son coincidentes, lo que indica un mecanismo de reacción más complejo.

Referencias

- [1] Rose M.J.; Mascharak, P.K. *Current Opinion in Chem Biol.* **2008**, 12, 238.
[2] Chacón Villalba, M.E., Franca, Carlos A.; Güida. Jorge A., *Spectrochim. Acta A*, **2017**, 176, 189.
[3] Chen I.-H.; Laane, J. *J. Raman Spectrosc.* **1983**, 14, 284.

MECANISMOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL BROMOFORMO

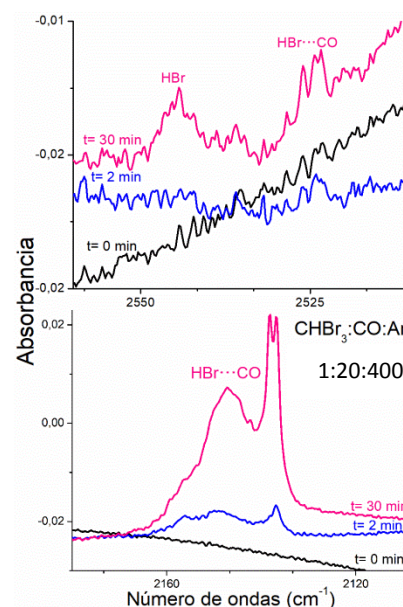
Michelle T. Custodio Castro, Rosana M. Romano

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

En el estudio de la evolución del O₃ estratosférico han cobrado relevancia los compuestos organobromados de vida corta debido a su alta eficiencia de destrucción del ozono y a su abundancia de origen natural. La sustancia mayoritaria de este grupo de compuestos es el bromoformo (CHBr₃) [1]. En este trabajo se investigaron los mecanismos de fotoevolución del CHBr₃ tanto en fase gaseosa como en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas en presencia de O₂. Se realizaron experiencias fotoquímicas en fase gaseosa partiendo de la mezcla CHBr₃:O₂, en proporciones 1:1 y 1:20, utilizando una celda en cruz con dos ventanas de KBr para seguir la evolución de la reacción mediante espectroscopia IR, y dos ventanas de cuarzo a través de las cuales se irradió con una lámpara de Xe (Hg) en distintos rangos de energía (350-450, 320-280 y 200-800 nm), mediante el uso de espejos dicróicos acoplados a la lámpara. Los productos finales obtenidos fueron Br₂CO, HBr, y CO.

Adicionalmente se estudió el mecanismo involucrado en la reacción fotoquímica entre el CHBr₃ y O₂ en condiciones de matrices de gases inertes. Mediante la técnica de deposición por pulsos se depositaron sobre una ventana de CsI enfriada a 10 K diferentes mezclas CHBr₃:O₂:Ar en proporciones 1:1:400 y 1:20:400. En el espectro inicial de la matriz (t = 0 min) se observaron únicamente las bandas de absorción asignadas al CHBr₃. La matriz obtenida fue irradiada durante 3 horas (λ = 200-800 nm). A partir del primer minuto de irradiación se observó la aparición de nuevas bandas, las que fueron asignadas al HBr y CO libres, y al complejo molecular formado entre el HBr y el CO (BrH···CO), por comparación con datos de bibliografía [2] y con los provenientes de cálculos computacionales basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con el software Gaussian03.



	B3LYP/6-311++G(d,p)			Matriz de Ar		
	HBr	CO	BrH···CO	Δν (cm ⁻¹)	Δν (cm ⁻¹)	Asignación
	2598,6 (6) ^a		2549,6 (122) ^a	-49,0	-21,0	ν (HBr)
		2211,7 (89) ^a	2226,5 (952) ^a	+14,8	+18,2	ν (CO)

^a Intensidad absoluta

Agradecimientos. Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2020-3746).

Referencias

- [1] Barrera J. A.; Fernández R. P.; Iglesias-Suarez F.; Cuevas C. A.; Lamarque J.; Saiz-Lopez A. *Atmos. Chem. Phys.*, **2020**, 20, 8083.
 [2] Lasson, E.; Nielsen, C. J. *Acta Chem. Scand.*, **1997**, 51, 1.

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE PLAGUICIDAS CON MODELOS DE MEMBRANAS BIOLÓGICAS MEDIANTE SPR

Luciana B. Delfino,^{1, 2} A. Lorena Picone,² M. Antonieta Daza Millone¹

¹ INIFTA (UNLP, CCT-CONICET La Plata), diagonal 113 esq. 64 (1900) La Plata, Argentina;

² CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: dazamillone@inifta.unlp.edu.ar

En Argentina, existen más de 400 principios activos registrados que se utilizan para formular los productos químicos de uso agrícola [1]. Si bien los agroquímicos ayudan significativamente en la producción de alimentos, existen evidencias de que el uso excesivo e inadecuado de los mismos puede causar impactos adversos a los suelos, los ecosistemas, la salud animal y de las personas. Es por lo tanto de suma importancia obtener información acerca de su comportamiento una vez que entran en contacto con los organismos vivos. Hasta el momento, existen numerosos trabajos que reportan la acumulación de plaguicidas en órganos y tejidos [2]. Sin embargo, existe poca información a nivel molecular acerca del comportamiento de estas sustancias cuando se ponen en contacto con la superficie celular. En este contexto, se estudió la interacción de dos plaguicidas: 2,4-D y thiram con modelos de membranas biológicas empleando la espectroscopia de resonancia de plasmones superficiales (SPR).

La espectroscopia SPR es una técnica analítica que permite seguir interacciones en tiempo real, sin el agregado de sondas, entre una contraparte inmovilizada en una superficie (*chip* sensor SPR) y otra libre en la fase móvil. La superficie del *chip*, generalmente de oro, pueden modificarse de forma sencilla con vesículas lipídicas de forma de obtener bicapas lipídicas soportadas (SLBs) que representen un sistema celular de estudio [3]. La detección se produce debido a cambios de índice de refracción en el medio cercano a la superficie del *chip* como consecuencia de la interacción específica que se desea evaluar.

En este trabajo, se emplearon vesículas unilamelares (SUVs) compuestas de un único fosfolípido (DMPC) preparadas mediante sonicación (~100 nm, medidas mediante DLS) para obtener SLBs *in situ* sobre chips de oro modificados con una monocapa autoensamblada de ditiotreitól (DTT). Una vez estabilizada la SLB ($\Delta\theta_{SPR} \sim 0,4^\circ$) se inyectaron distintas diluciones de plaguicidas (Thiram disuelto en metanol al 1% y 2,4-D disuelto en DMSO al 3%) y se evaluó la adsorción mediante el cambio en señal ($\Delta\theta_{SPR}$). Cada dilución de los plaguicidas se evaluó sobre una bicapa fresca (por triplicado) y la superficie se regeneró con Triton X-100 al 1%. Asimismo, se hicieron controles inyectando únicamente los solventes empleados, los cuales no mostraron efectos sobre las bicapas. En el caso de 2,4-D se encontraron resultados similares a los reportados [4], pero éste es el primer estudio realizado para Thiram, que muestra un nivel de interacción semejante al descrito en la literatura para la atrazina [4].

Referencias

[1] <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/control/productos-quimicos/agroquimicos>

[2] a. Zhao, Z.; Wang, Y.; Zhang, L.; Cai, Y.; Chen, Y. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 8740; b. Lazartigues, A.; Thomas, M.; Banas, D.; Brun-Bellut, J.; Cren-Olivé, C.; Feidt, C. *Chemosphere*, **2013**, *91*, 530.

[3] Daza Millone, M. A.; Vázquez, R. F.; Maté, S. M.; Vela, M. E *Coll. Surf. B*, **2018**, *172*, 423.

[4] Moriwaki, H.; Yamada, K; Nakanishi, H. *J. Agric. Food Chem.*, **2017**, *65*, 5390.

SÍNTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL DE HETEROCICLOS BIOACTIVOS: TRIAZOLES VECINALES Y SUS PRECURSORES

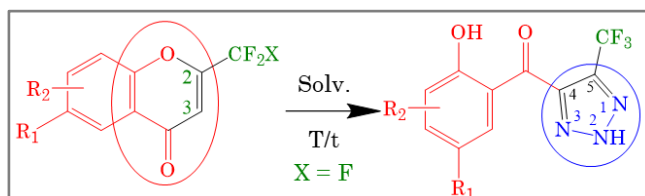
Edeimis Espitia Cogollo,¹ Sonia E. Ulic,¹ Jorge L. Jios²

¹ CEQUINOR, Bv. 120 N° 1465, 1900, La Plata, Argentina; ² Laboratorio UPL, Cno. Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina.

Correo electrónico de contacto: edeimisespitia@quimica.unlp.edu.ar

Los triazoles y las cromonas son dos familias importantes de heterociclos ya que muchas de las estructuras moleculares en las que se encuentran son especies con relevante bioactividad. Por ejemplo, el fluconazol (triazol) y el ácido cromoglicóico (cromona) son dos fármacos comercializados como antimicótico y antihistamínico, respectivamente. Debido a esto, se considera importante estudiar nuevos derivados basados en sus estructuras.

Este trabajo estuvo centrado, principalmente, en la síntesis de 1,2,3-triazoles(vecinales)-4,5-disustituídos empelando como reactivos de partida 2-trifluorometilcromonas y azida de sodio.[1,2] Las condiciones de reacción dependen de la naturaleza del(los) sustituyente(s) R₁(R₂) (ver esquema 1). Las cromonas fueron preparadas a partir de *o*-hidroxiacetofenonas, anhídridos clorodifluoro o trifluoroacético y piridina.[3–5]



Esquema 1 Obtención de 1,2,3-triazoles-4,5-disustituídos a partir de 2-trifluorometilcromonas.

De este modo se sintetizaron 9 triazoles y 3 cromonas, los cuales fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas (IR, Raman, UV-Vis y RMN). Se recurrió a cálculos computacionales para predecir la geometría teórica termodinámicamente estable de cada molécula y algunas propiedades espectroscópicas (vibracional y electrónica). Asimismo, se resolvió la estructura cristalina de 11 de los compuestos por DRX de monocristal, lo que permitió estudiar las interacciones intra e intermoleculares (mapas de potencial electrostático molecular y superficies de Hirshfeld). La energía de las interacciones más destacadas se estimó usando herramientas teóricas basadas en el análisis de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) y la topología de la densidad electrónica establecida en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).

También se estudió el equilibrio tautomérico en los triazoles y se determinó que la especie mayoritaria en solución (RMN y cálculos teóricos), estado sólido (DRX) y gaseoso (cálculos teóricos) es la 2H. Se determinó un patrón de bandas IR característico (ν_{CF_3} , $\delta_{\text{anillo benceno}}$, $\delta_{\text{anillo triazol}}$) entre 1100 y 900cm⁻¹ y por UV-Vis se asignaron las transiciones HOMO→LUMO asociadas a los mismos orbitales moleculares. Por otro lado, la interacción intermolecular más importante en los triazoles resultó ser la establecida entre el N-H y el oxígeno carbonílico (ó con el oxígeno más básico que esté disponible). En cuanto a las cromonas, la interacción intermolecular más significativa es la C3–H3...O=C que origina un sintón molecular de gran importancia desde el punto de vista cristalográfico.

Referencias

- [1] Sosnovskikh, V.; Usachev, B. I. *Russ. Chem. Bull.*, **2000**, 49, 2074.
- [2] Usachev, S. A. *Et al. Tetrahedron.*, **2014**, 70, 8863.
- [3] Castañeda, I. C. H. *Et al. Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 1436.
- [4] Avendaño Jiménez, L. P. *Et al. J. Phys. Chem. A.*, **2013**, 117, 2169.
- [5] Alcívar León, C.D. *Et al. Chem. Phys.*, **2016**, 472, 142.

EFFECTO DEL ENTORNO DE COORDINACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS CATALIZADA POR COMPLEJOS DE CU(II)

Joaquín Ferreyra, Claudia Palopoli, Sandra Signorella

Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina.
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina.

Correo electrónico de contacto: ferreyra@iquir-conicet.gov.ar

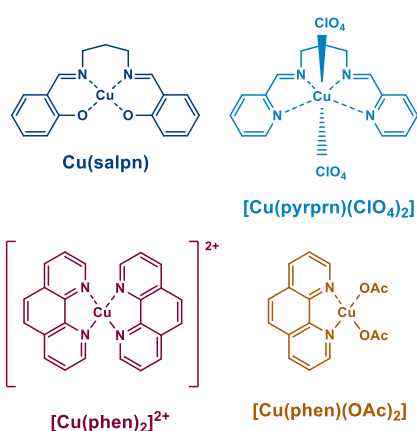


Figura 1. Complejos de Cu incluidos en el presente trabajo.

de los átomos donores (N_2O_2 vs N_4) y en las propiedades electrónicas del centro metálico.

La lignina es el biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y desde el punto de vista estructural constituye la mayor fuente renovable de compuestos aromáticos. La existencia de metaloenzimas naturales capaces de degradarla eficientemente ha motivado el desarrollo de sistemas catalíticos basados en compuestos organometálicos, los cuales han sido utilizados con cierto éxito en diversos estudios sobre transformaciones de modelos estructurales de lignina con oxidantes a base de oxígeno (H_2O_2 , O_2) [1]. Sin embargo, al día de hoy no existen trabajos reportados en la literatura en los que se lleve a cabo un estudio sistemático que ponga de manifiesto los factores electrónicos y estructurales responsables de la actividad observada, información esencial en el diseño de catalizadores eficientes para oxidaciones selectivas. Con este objetivo, en este trabajo se estudió la oxidación de tres fenoles por H_2O_2 catalizada por una serie de complejos de Cu (II) que difieren en la identidad de los átomos donores (N_2O_2 vs N_4) y en las propiedades electrónicas del centro metálico.

Se sintetizaron y caracterizaron los complejos $Cu^{II}(\text{salpn})$, $[Cu^{II}(\text{pyrprn})(ClO_4)_2]$, $[Cu^{II}(\text{phen})_2](ClO_4)_2$ y $[Cu^{II}(\text{phen})(OAc)_2]$ ($H_2\text{salpn}$ = 1,3-bis(salicylidenamino)propano, **pyrprn** = N,N'-bis(2-piridinilmetil)propano-1,3-diamina, **phen** = 1,10-fenantrolina), y se estudió su capacidad para catalizar la oxidación de fenol, 2-metoxifenol (2-MP) y 2,6-dimetoxifenol (2,6-DMP) como unidades estructurales fenólicas de lignina, utilizando H_2O_2 como oxidante terminal y a pH 7 y 9. El seguimiento de la oxidación de fenol se llevó a cabo en presencia de un exceso de 4-aminoantipirina a 500 nm, longitud de onda del aducto quinonaimida, mientras que la oxidación de los metoxifenoles fue monitoreada directamente a las longitudes de onda correspondientes a los productos de reacción (470 nm para el 2-MP y el 2,6-DMP a pH 7, y 395 nm para el 2-MP a pH 9). En todos los casos, $Cu(\text{salpn})$ fue el complejo menos activo de la serie. Se observó que la capacidad de $[Cu(\text{phen})_2]^{2+}$ para activar el H_2O_2 y oxidar fenol aumenta fuertemente en medio básico ($TON_{2h, pH 7} = 4,7$, $TON_{2h, pH 9} = 9,6$), mientras que, en las condiciones bajo estudio, los perfiles de reacción de $[Cu(\text{phen})(OAc)_2]$ y $[Cu(\text{pyrprn})(ClO_4)_2]$ son similares y sus rendimientos catalíticos poco sensibles frente al cambio en el pH del medio de reacción ($TON_{2h, pH 7} = 8,0$ y $8,4$, respectivamente – $TON_{2h, pH 9} = 7,6$ y $7,8$, respectivamente). En el caso del 2-MP y el 2,6-DMP, $[Cu(\text{phen})(OAc)_2]$ resultó ser el complejo más eficiente, catalizando la oxidación de dichos fenoles hasta 5 veces más rápido que el resto de los complejos. En conjunto, los resultados de este trabajo sugieren que los rendimientos catalíticos de los complejos de Cu(II) en la oxidación de los compuestos fenólicos bajo estudio pueden explicarse tomando en consideración no sólo el poder oxidante del centro metálico (medido a través del potencial redox de la cupla $Cu(II)/Cu(I)$) sino también factores estéricos.

Referencias

[1] Liu, C., Wu, S., Zhang, H., Xiao, R., *Fuel Process. Technol.*, **2019**, 191, 181-201.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICAS Y MINERALÓGICAS DE POSIBLES METEORITOS EN ARGENTINA

Jimenes Santandrea, Federico^{1,2}, Oneschuc, Raia T. ^{1,2}, Spina Delfina^{1,2}, Canafoglia, Maria E.

^{1,2}CEQUINOR (CONICET-UNLP), La Plata, Argentina. ² Facultad de Ciencias Naturales y Museo FCNyM UNLP

Correo electrónico de contacto: federicojimeses72@gmail.com

Los asteroides, meteoritos y cometas son el material sobrante de la formación del sistema solar. Estos cuerpos menores fueron los precursores de los planetas (planetesimales), los cuales, a través de impactos entre ellos, se juntaron y formaron aglomerados mayores. Son objetos que la Naturaleza nos brinda para poder comprender cómo se formó nuestro Sistema Solar. Con una antigüedad de más de 4.500 Ma (millones de años) los meteoritos son las rocas más primitivas, tan antiguas como el Sistema Solar mismo. Nos ayudan a conocer los materiales interplanetarios e interestelares.

Los meteoritos tienen propiedades químicas y mineralógicas que permiten distinguirlos de las rocas terrestres. A grandes rasgos los meteoritos se dividen en rocosos y ferrosos. A su vez, estos se subdividen en varias clases. La mayoría de los meteoritos tienen rasgos químicos que los diferencian de las rocas de la corteza terrestre. Ellos son mucho más ricos en elementos como el iridio (Ir), el osmio (Os) y el renio (Re).

En el registro geológico de nuestro planeta hay evidencias de grandes impactos de meteoritos con consecuencias devastadoras como las extinciones masivas, un ejemplo es el límite entre los periodos Cretácico y Terciario (KT), reconocido por el alto contenido de Iridio en los sedimentos. [1]

Las muestras empleadas en este estudio han sido aportadas por la División de Mineralogía, Petrología y Sedimentología del Museo de la Plata (Dra. Silvia Ametrano), se corresponden a posibles meteoritos encontrados en las Provincias de Buenos Aires y Entre Ríos.

Dentro de las muestras hay posibles sideritos (o metálicos) donde interviene en su formación las fases sólida-gaseosa (deposición o sublimación regresiva), donde el mecanismo de transporte químico es en fase vapor, conocido como transporte de fluidos químicos. Este mecanismo y un medio reductor posibilita la formación de minerales raros (carburos, nitruros, fosfuros y haluros), por otra parte, en condritas carbonosas se pueden observar formas alotrópicas de carbono (grafito, diamante, fullerenos, etc).

Los estudios para la caracterización e interpretación de las muestras son mediante diferentes técnicas fisicoquímicas y mineralógicas, con especial interés en determinaciones del estado sólido, está previsto: difracción de rayos X (DRX), espectroscópicos vibracional: Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) y/o Raman, microscopía petrográfica y de barrido electrónico (SEM), microanálisis por sonda de electrones (EDS), como microsonda. Para la cuantificación química, se prevé la utilización de diversas espectroscopías como: absorción atómica (AAS), plasma inductivamente acoplado (ICP AES -MS), medidas térmicas en atmósfera diversa (DTA, TGA, TPR).

Se parte de una observación mesoscópica, con determinaciones de algunas propiedades físicas, la mineralogía por microscopio petroográfico y DRX, y otras técnicas mencionadas que ayudan a identificar los componentes mayoritarios como las especies minoritarias que pueden encontrarse en los meteoritos, de esta forma se contribuirá al estudio e identificación de estos materiales extraterrestre.

Referencias:

[1] Asociación Geológica, Boletín Brackebuschiano (3), **2021**. Olano, Carlos A., Influencia astronómica sobre la evolución geológica y biológica de la tierra (parte 1), 2021.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE SUNITINIB CON OXOVANADIO(IV)

Germán López Robledo,¹ Nayla Lores,^{1,2} Khalil Jori,³ José Martín Ramallo López,³ Ignacio Esteban León,⁴ María Soledad Islas¹

¹ DQyB, FCEyN, UNMdP, Funes 3350; ² DPB. INTEMA (UNMdP-CONICET) Colón 10850, Mar del Plata 7600, Argentina; ³ INIFTA (UNLP-CONICET), Diag. 113 y 64, La Plata 1900, Argentina;

⁴ CEQUINOR (UNLP-CONICET Asociado a CIC), Blvd. 120 N° 1465, La Plata 1900, Argentina.

Correo electrónico de contacto: msislas@mdp.edu.ar

El sunitinib (SUN) es un fármaco que inhibe la proliferación de tumores celulares y la angiogénesis. Dadas las propiedades antitumorales de ciertos complejos de oxovanadio(IV) [1], se hipotetiza que la síntesis de un complejo de coordinación entre sunitinib y oxovanadio(IV), puede producir una mejora en las propiedades antitumorales del fármaco no complejoado.

Se sintetizaron y caracterizaron dos complejos de coordinación de oxovanadio(IV) con SUN. El primero de ellos, VO-SUN(A) (**Figura 1a**), un complejo de V(IV)O²⁺ (de acuerdo con XANES) y de fórmula propuesta [(VO)₃(μ-O)₂(SUNH)(OH)₃(H₂O)]·2H₂O, presentó un color verde y un precipitado amorfo. El segundo, VO-SUN(B) (**Figura 1b**), un complejo de color naranja y precipitado policristalino de V(V) (por XANES), con entorno octaédrico y dos distancias de oxígeno diferentes (de acuerdo con la región extendida, EXAFS), y de fórmula propuesta [VO(OH)₂O(H₂O)(SUNH)]·2H₂O. Análisis de TGA y DSC demostraron la presencia de dos moléculas de agua de hidratación para ambos complejos. En ambos casos/compuestos, SUN se encuentra en su forma protonada, como SUNH⁺ (por RMN). Por FTIR se identificaron las bandas de V=O y se propuso que el metal coordina por uno de los grupos carbonilo. Para VO-SUN(A) el espectro de reflectancia difusa del sólido fue similar al espectro UV-vis en solución de DMSO. Por el contrario, el complejo VO-SUN(B) no mostró bandas asociadas a vanadio en sus espectros de reflectancia difusa y, a su vez, esos espectros no fueron coincidentes con los espectros UV-vis en solución de DMSO. El análisis por EPR de VO-SUN(A) evidenció una señal consistente con la existencia de una interacción de “súper intercambio” entre los V(IV). En el caso de VO-SUN(B), la ausencia de señal fue adjudicada a la existencia de V(V), invisible en EPR.

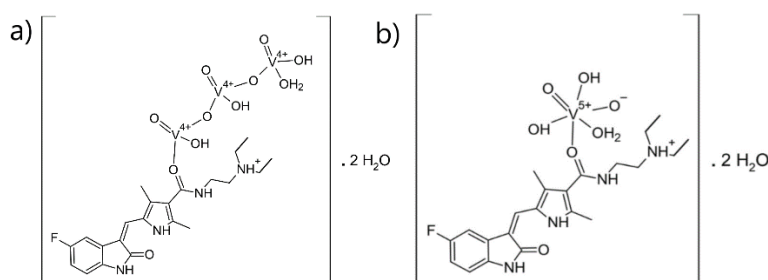


Figura 1. Estructuras propuestas para los complejos **a)** VO-SUN(A) y **b)** VO-SUN(B).

En base a los resultados obtenidos, se propusieron las fórmulas de cada uno de los complejos obtenidos. Además, se concluyó que el complejo VO-SUN(A) es estable en solución de DMSO, pero no así el complejo VO-SUN(B). A futuro, se buscará obtener más evidencias que corroboren las estructuras propuestas para ambos compuestos y evaluar su actividad biológica.

Referencias

[1] Kostova, I. *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.*, **2022**, 9, 827.

COMPLEJOS TERNARIOS DE COBRE CON AMINOACIDOS COMO AGENTES ANTITUMORALES. ESTUDIOS BIOLÓGICOS EN CULTIVOS CELULARES

Katherine Muñoz Garzón,¹ Carlos Yañez Fernandez,² Gianella Facchin,² Delia B. Soria,¹ Ana Laura Di Virgilio¹

¹ CEQUINOR (CONICET-UNLP) Blvd. 120 N° 1465 e/ 60 y 64, La Plata, Argentina; ² Área de Química Inorgánica, DEC, Facultad de Química Gral. Flores 2124, Montevideo

Correo electrónico de contacto: aldivirgilio@biol.unlp.edu.ar

Los complejos de coordinación de cobre han sido ampliamente estudiados como agentes antitumorales, ofreciendo una eventual alternativa para el tratamiento del cáncer. Tanto el ligando como el metal desempeñan un papel importante en las propiedades farmacológicas del complejo. Varios hallazgos brindan evidencia de la capacidad del cobre de interactuar directamente con las proteínas y el ADN, causando efectos cito- y genotóxicos [1].

Este estudio evalúa el efecto de 3 complejos ternarios de cobre (II) como agentes antitumorales en células de adenocarcinoma de mama humano (MCF-7). Los ligandos utilizados fueron el dipéptido Alanina-Fenilalanina (L-Ala-Phe) como ligando principal y diferentes ligandos auxiliares tales como: 1,10-fenantrolina (phen), neocuproina (neo) y 3,4,7,8-tetrametil fenantrolina (tmp). Los complejos estudiados fueron: [Cu(L-Ala-Phe)(phen)] (**4**), [Cu(L-Ala-Phe)(neo)] (**5**) y [Cu(L-Ala-Phe)(tmp)] (**6**). El efecto se comparó con los análogos [CuCl₂(phen)] (**1**), [CuCl₂(neo)] (**2**), [CuCl₂(tmp)] (**3**).

Todos los complejos estudiados mostraron una reducción significativa de la viabilidad celular evaluada por el ensayo MTT después de 24 hs ($IC_{50}(\mathbf{1}) = 1,04 \mu\text{M}$; $IC_{50}(\mathbf{2}) = 0,62 \mu\text{M}$; $IC_{50}(\mathbf{3}) = 0,62 \mu\text{M}$; $IC_{50}(\mathbf{4}) = 0,78 \mu\text{M}$; $IC_{50}(\mathbf{5}) = 0,68 \mu\text{M}$; $IC_{50}(\mathbf{6}) = 0,09 \mu\text{M}$). El estrés oxidativo se evaluó a través del nivel de especies reactivas de oxígeno (ROS) determinado por fluorescencia utilizando dihidroetidio que es oxidado para producir etidio, un producto fluorescente. Se observó un incremento desde $0,25 \mu\text{M}$ (**5**), $0,5 \mu\text{M}$ (**4**) y $1 \mu\text{M}$ (**2**), (**3**) y (**6**). Cuando se trataron las células tumorales con scavengers de ROS en simultáneo con los complejos, se pudo observar recuperación de la viabilidad celular indicando que la producción de ROS está involucrada, al menos parcialmente, en la citotoxicidad de los complejos. Todos ellos mostraron efecto genotóxico, el que se profundiza cuando se emplea una enzima de restricción Endo III que escinde pirimidinas oxidadas.

Estos estudios permiten concluir que todos complejos estudiados ejercen un efecto citotóxico, el cual está vinculado al aumento de los niveles de ROS. Asimismo, se pudo observar por un lado que la complejación con Ala-Phen potencia el efecto sobre la viabilidad celular y por otro, que un efecto genotóxico está asociado a un daño oxidativo.

Por consiguiente, los complejos de cobre estudiados son buenos candidatos para ser evaluados in vivo como potenciales agentes antitumorales alternativos a los tratamientos oncológicos actuales.

Referencias

[1] Santini et al., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 815.

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE 3-DIETILDITIOCARBAMATO DE 2-TRIFLUOROMETIL CROMONA

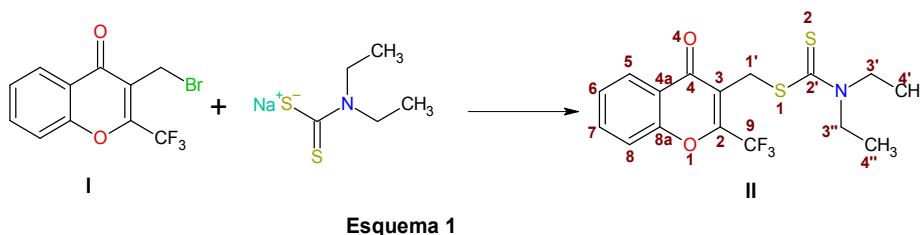
Ena G. Narváez,¹ Eliana Jios,¹ Lorena E. Salvador,¹ Sonia E. Ulic,¹ Jorge L. Jios²

¹ CEQUINOR, Bvd 120 1465, 1900, La Plata, Argentina; ² Laboratorio UPL, Cno. Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina.

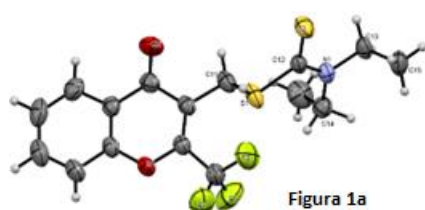
Correo electrónico de contacto: gabrielanarvaez@quimica.unlp.edu.ar

En los últimos años las cromonas han estado asociadas a un número importante de actividades biológicas encontradas en su amplia gama de derivados [1-2]. Por otro lado, los ditiocarbamatos al ser compuestos órgano-sulfurados han sido usados generalmente como fungicidas, aditivos de cauchos, intermediarios orgánicos y complejantes en aguas contaminadas [3] ya que al poseer el grupo ditioéster presentan una gran afinidad para interactuar con metales. Además, se intenta establecer como altera las propiedades estructurales y biológicas [4-5] la presencia de este grupo en el anillo de cromona.

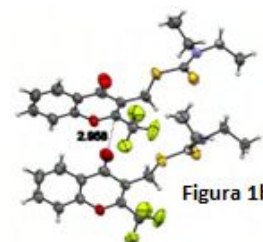
Una de las formas más comunes de sintetizar estos compuestos es a través del uso de disulfuro de carbono y aminas secundarias. Dado que el CS₂ es un compuesto altamente contaminante, la síntesis de estos derivados de cromona se hizo mediante la sustitución nucleofílica de 3-brometil-2-trifluorometil cromona (I) con la sal N,N-dietilditiocarbamato de sodio (ver esquema 1).



El producto de la reacción muestra características polares y se corroboró la obtención de 3-dietilditiocarbamato de 2-trifluorometil cromona (II) mediante espectroscopia IR. Se identificaron las bandas de estiramiento correspondientes a los CH₂ y CH₃ de los grupos etilo, además mediante ¹H-RMN y ¹³C-RMN se realizó la elucidación estructural del compuesto. La estructura cristalina fue resuelta por DRX de monocristal, lo que permitió determinar la conformación del ditiocarbamato en estado cristalino (ver figura 1a). Se analizaron también las interacciones intermoleculares en el empaquetamiento, resultando predominantes las establecidas entre el oxígeno carbonílico y el C2, (ver figura 1b).



Se analizaron también las interacciones intermoleculares en el empaquetamiento, resultando predominantes las establecidas entre el oxígeno carbonílico y el C2, (ver figura 1b).



Referencias

- [1] S. K Sharma, S. Kumar, K. Chand, A. Kathuria, A. Gupta and R. Jain, *Curr. Med. Chem.*, **2011**, 18, 3825–3852.
- [2] A. Gaspar, M. J. Matos, J. Garrido, E. Uriarte and F. Borges, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 4960–4992.
- [3] Malik, A. K., & Faubel, W., *Pestic. Sci.*, **1999**, 55, 965-970.
- [4] A. T. Odularu and P. A. Ajibade, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2019**, 1-15
- [5] W. Huang, Y. Ding, Y. Miao, M. Z. Liu, Y. Li and G. F. Yang, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 3687–3696.

SEGUIMIENTO DE REACCIONES PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS NOVELES

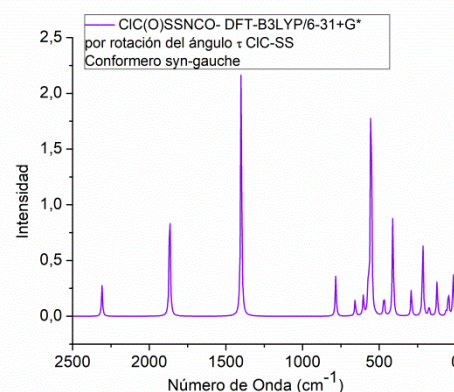
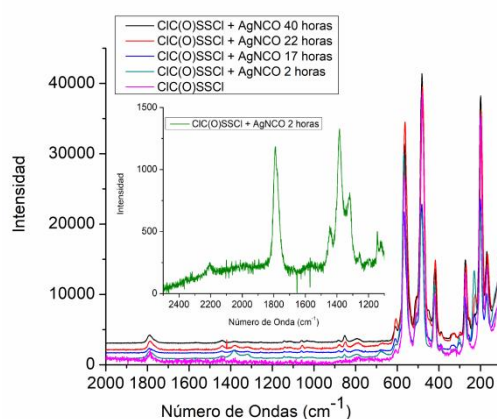
Melina G. Peluas, Agustín Spaltro, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova

¹CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: mpeluas@quimica.unlp.edu.ar

En este trabajo se emplearon diferentes estrategias para el seguimiento de reacciones entre CIC(O)SSCI y la sal isocianato de plata, AgNCO, para la obtención del compuesto novel CIC(O)SSNCO. El CIC(O)SSCI fue sintetizado de acuerdo a la referencia [1], mientras que la sal AgNCO se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [2]. Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones de vacío, previa purificación y secado de los reactivos. Se ensayó la síntesis del compuesto buscado por dos métodos alternativos, con seguimiento por espectroscopías vibracionales. Los espectros IR y Raman experimentales obtenidos se compararon con los simulados por métodos teóricos.

Las *reacciones heterogéneas líquido-sólido* llevadas a cabo en una trampa, previamente evacuada, entre el CIC(O)SSCI líquido y la sal AgNCO sólida, fueron analizadas por espectroscopia FTIR en fase gaseosa, previa separación de las fracciones obtenidas. Esta metodología permitió obtener información sobre los productos de reacción secundarios formados como OCS, SO₂ y HNCO. Cuando las mismas reacciones se realizaron en una celda especialmente diseñada, que permite monitorear la evolución de la reacción mediante la medida de espectros Raman a diferentes tiempos de reacción, se observó la disminución de las señales del reactivo líquido y la aparición de nuevas bandas, en baja proporción, que pueden ser atribuidas a la formación de la especie buscada. Se prevé la continuación de estos estudios mediante la realización de reacciones “en vuelo”, en matrices de gases criogénicas de gases inertes.



Agradecimientos. Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (11/X822) y la ANPCyT (PICT-2018-4355) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Tobón, Y. A.; Cozzarín, M. V.; Wang, W. G.; Ge, M. F.; Della Védova C. O.; Romano, R. M. *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, *115*, 10203-10210.
[2] Fan, S.; Chen, G.; Li, C.; Lv, C.; Han, Z.; Rao, J.; Hu, Y.; Zhang, C. *RSC Adv.*, **2015**, 1-3.

QUINASA DE ADHESIÓN FOCAL: MODOS DE UNIÓN DE INHIBIDORES Y MÉTODOS DE POSTPROCESAMIENTO

Quispe Patricia,¹ Martínez Leandro², León Ignacio,¹ Lavecchia Martín¹

¹ CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, Fac. de Cs. Exactas - UNLP), Boulevard 120, e/ 60 y 64, N°1465– La Plata

² INIFTA (CONICET-CCT La Plata, Fac. de Cs. Exactas - UNLP), diag. 113 y 64 – La Plata

Correo electrónico de contacto: quispepatricia@quimica.unlp.edu.ar

La quinasa de adhesión focal, FAK (del inglés, Focal Adhesión Kinase) es una proteína implicada en regular la migración celular, un proceso necesario para la invasión y metástasis tumoral. FAK está constituida por los dominios quinasa, FERM y FAT, y se ha posicionado como un blanco molecular promisorio en el desarrollo de terapias anti-tumorales dirigidas. La estrategia de diseño más explorada se ha orientado al dominio quinasa, buscando el bloqueo competitivo del sitio de unión a ATP con pequeñas moléculas. Actualmente se encuentran en desarrollo clínico 8 compuestos que siguen esta estrategia. Por otro lado, los complejos metálicos han sido ampliamente estudiados como agentes antitumorales. Particularmente, el complejo $[\text{VO}(\text{clioquinol})_2]$ ha demostrado alta actividad anti migratoria relacionada a la inhibición de FAK [1], y un estudio computacional detallado sobre este complejo nos ha permitido proponer un modo de interacción al sitio de unión a ATP de FAK.

En base a los resultados promisorios obtenidos para este complejo, y con el fin de optimizar los procesos de búsqueda y selección de otros potenciales inhibidores de FAK, abordamos el estudio del espacio químico – biológico de los inhibidores de FAK. Para lo cual desarrollamos una métrica de similitud que la denominamos índice de solapamiento, la cual permite agrupar perfiles de interacción similares en base a la utilización de los valores de energía de interacción y desviación estándar descompuesta por residuo (obtenida con el método MM/GBSA). Definimos el solapamiento como el área de intersección entre las distribuciones de energía para cada par ligando-residuo correspondiente a los compuestos que se busca comparar. Así, dos pares de interacción serán similares cuando sus distribuciones se solapen, por lo tanto esta métrica facilita la comparación energética entre moléculas de referencia y nuevos candidatos.

Por otro lado, la aplicación del método de reducción de dimensionalidad PCA (*Principal Component Analysis*) permitió agrupar inhibidores con modos de unión similares en función de similitudes en los patrones de interacción, con el fin de utilizar esta información para definir un espacio de interacción. De esta forma hemos propuesto una estrategia de post-procesamiento cuantitativa útil para la selección de candidatos derivados de cribado virtual basada en el índice de solapamiento y el análisis del espacio de interacción con PCA.

Referencias

[1] León, I. E.; Diez, P.; Baran, E. J.; Etcheverry, S. B. *Metallomics*, **2017**, 9, 891–901.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIHIPERTENSIVA DEL COMPLEJO Zn(II)-OLMESARTAN

Andrés Restrepo,¹ Valeria Martínez,² Verónica De Giusti,² Evelina Ferrer,¹ Patricia Williams¹

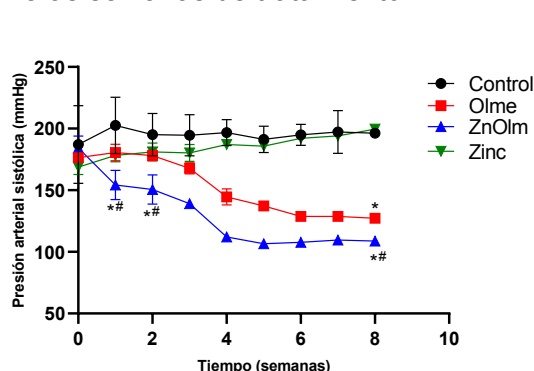
¹ Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino", Universidad Nacional de La Plata. Boulevard 120 N°1465.

² Centro de Investigaciones Cardiovasculares, Universidad Nacional de La Plata. Avenida 60 y 120. Correo electrónico de contacto: gonzalo.restrepo@quimica.unlp.edu.ar

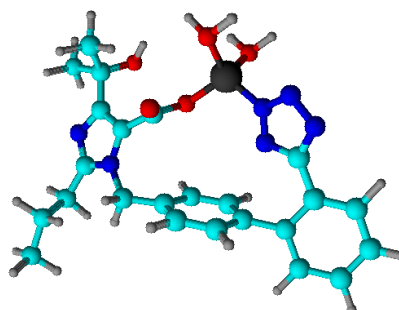
De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud, la hipertensión afecta a más del 25% de los hombres y un 20% de las mujeres, es decir, más de 1000 millones de personas; esta afección puede incrementar el riesgo de enfermedades cardiovasculares, cerebrales, renales, entre otras [1]. A finales del siglo XX surgieron terapias contra la hipertensión capaces de actuar sobre diferentes blancos del sistema renina-angiotensina, responsable de regular la vasoconstricción, siendo algunas, los bloqueadores de los receptores de la angiotensina II (ARB) [2]. En nuestro laboratorio se sintetizó y caracterizó un complejo de coordinación del ARB olmesartán con el biometal Zn(II), además, se evaluó su capacidad antihipertensiva sobre un modelo de ratas espontáneamente hipertensas (SHR).

La caracterización fisicoquímica del complejo $[Zn(olme)(H_2O)_2]$ (ZnOlme), se realizó utilizando técnicas de conductividad molar, espectroscopia FT-IR, espectrometría de fluorescencia, espectrofotometría UV-Vis, RMN-¹H y RMN-¹³C, análisis elemental para hidrógeno, carbono y nitrógeno y análisis termogravimétrico (TGA); se determinó que el olmesartán interactuó con el catión Zn(II) a través del grupo carboxilato (RCOO⁻, monodentado) del anillo imidazol y del grupo tetrazol desprotonado (RN⁻), también, se encontró en su estructura dos moléculas de agua coordinando directamente con el catión.

Para evaluar la actividad antihipertensiva, se suministró en el agua de bebida a ratas (SHR) macho de 3 meses de edad olmesartán (10.0 mg/kg/día), ZnOlme (12.2 mg/kg/día) y ZnCl₂ (3.0 mg/kg/día) (dosis molar equivalentes a la de olmesartán), mientras que el grupo control recibió agua. El tratamiento tuvo una duración de dos meses y semanalmente se monitoreó la presión arterial (PA) por un método no invasivo en la cola. Los resultados mostraron una disminución en la PA para los grupos tratados con olmesartán y ZnOlme, dándose una mayor disminución con este último, incluso en las primeras semanas de tratamiento.



$[Zn(olme)(H_2O)_2]$



Referencias

- [1] Organización Mundial de la Salud. Hipertensión. Recuperado el 18 de Agosto de 2022. https://www.who.int/es/health-topics/hypertension#tab=tab_1
 [2] Williams, B. *Therapeutic Advances in Cardiovascular Disease*, 2016, 118.

ESTUDIOS DE ACTIVIDAD SUPERÓXIDO DISMUTASA EN COMPLEJOS BIOMIMÉTICOS DE COBRE Y MANGANESO CON ENTORNO DE COORDINACIÓN N₄

Micaela Richezzi,¹ Claudia Palopoli,¹ Sandra Signorella¹

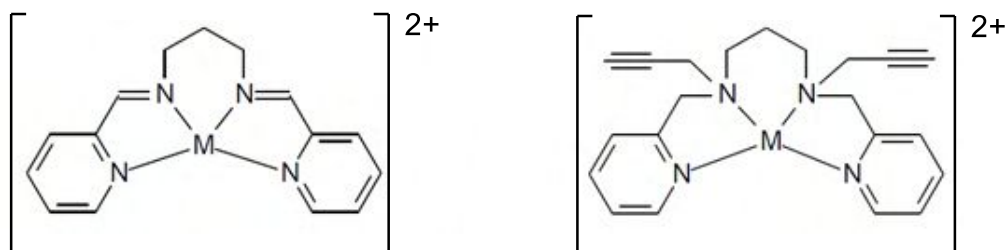
¹ Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina.

Correo electrónico de contacto: richezzi@iquir-conicet.gov.ar

Las superóxido dismutasas (SOD) son enzimas que catalizan la conversión del radical O₂⁻ en O₂ y H₂O₂. Un desafío para la química bioinorgánica reside en reproducir la capacidad catalítica de estas enzimas para ser usadas, potencialmente, como agentes terapéuticos para el tratamiento del estrés oxidativo. Con este objetivo, se sintetizaron complejos mononucleares de Mn(II) y Cu(II) a partir de dos ligandos tetradentados, pyrprn y pyrpapn. Los complejos obtenidos a partir de la base de Schiff, pyrprn, presentan estructuras trans-diaxiales, mientras que los obtenidos a partir de la diamina, un ligando más flexible, presentan una mayor distorsión. En el caso de Mn(II)-pyrpapn, adopta una conformación plegada, en tanto Cu(II)-pyrpapn tiene una mayor distorsión tetraédrica que Cu(II)-pyrprn.

Se evaluó la actividad SOD de los complejos en solución. Los valores de k_{MCF} para los complejos fueron 1,38 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ para Mn(II)-pyrprn, 1,07 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ para Mn(II)-pyrpapn, 3,60 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ para Cu(II)-pyrprn y 12,6 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ para Cu(II)-pyrpapn. Los complejos Mn(II)-pyrprn y Mn(II)-pyrpapn, se oxidan a potenciales muy positivos (0,6 y 1,1 V vs. ECS, respectivamente), lo que afecta negativamente la actividad. Por su parte, Cu(II)-pyrpapn presenta una mejor actividad a pesar de que su potencial de reducción (-0,22 V vs ECS) se encuentra más alejado del valor medio del potencial de reducción y oxidación del superóxido (0,12 V vs ECS) que el de Cu(II)-pyrprn (-0,044 V vs ECS).

Se observó que, con un entorno de coordinación N₄, los complejos de Cu muestran mayor actividad que los análogos de Mn(II), demostrando la importancia de reproducir el entorno de coordinación del metal en el sitio activo de la enzima para replicar su función de manera más eficiente. Además, Cu(II)-pyrpapn presenta una actividad superior a muchos complejos reportados, adjudicándose esto a su geometría tetragonal con una mayor distorsión tetraédrica, lo que hace que reproduzca mejor el sitio de la enzima. Por lo tanto, la estructura resultó tener una mayor influencia en la actividad SOD que el potencial de reducción.



Complejos sintetizados. Izquierda: M(II)-pyrprn; derecha: M(II)-pyrpapn. M: Mn, Cu

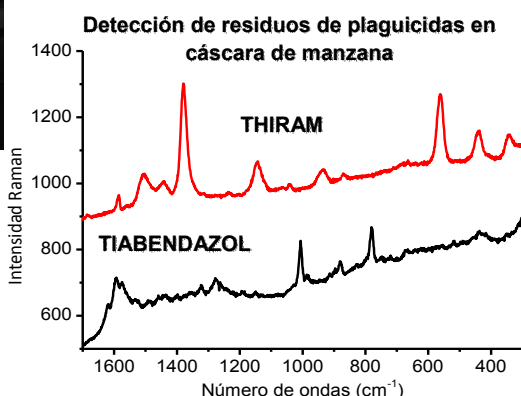
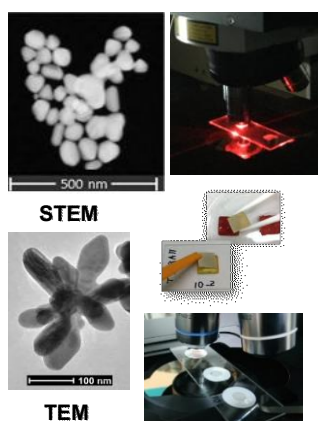
FABRICACIÓN Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD DE SUSTRATOS SERS FLEXIBLES BASADOS EN NANOPARTICULAS DE PLATA

María Luz Rizzato, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: marialuzrizzato@quimica.unlp.edu.ar

La espectroscopia Raman intensificada por fenómenos de superficies (SERS) es un método eficiente y versátil que provee información molecular altamente específica y ha sido de gran utilidad para la detección de sustancias trazas [1]. Recientemente, los sustratos SERS flexibles han surgido como una alternativa atractiva frente a los sustratos rígidos ya que presentan la ventaja de poder emplearse para la detección *in-situ* sobre diferentes superficies, como por ejemplo la de los alimentos. En este contexto, se han desarrollado dos sustratos SERS flexibles basados en nanopartículas de plata (AgNPs) de diferentes formas (esféricas y nanoestrellas) [2,3] soportadas



sobre gel agar y papel de filtro, respectivamente. Los sustratos desarrollados fueron posteriormente evaluados para la detección de dos fungicidas tiabendazol (TBZ) y thiram (Th). Inicialmente se sintetizaron y caracterizaron las AgNPs mediante espectroscopia UV-Vis y microscopias electrónicas (STEM, TEM); y luego se emplearon para la fabricación de los sustratos SERS flexibles. La

efectividad y uniformidad de las plataformas desarrolladas se evaluaron llevando a cabo curvas de calibraciones y mapas SERS para ambas sustancias ensayadas. Por último, los sustratos SERS se emplearon para extraer residuos de Th y TBZ de las cáscaras de frutas y vegetales; para ello se frotaron las superficies de las cáscaras (manzana, morrón, berenjena, tomate, entre otras) previamente contaminadas. Una vez realizada la extracción de los fungicidas presentes en las cáscaras con los sustratos flexibles se procedió a coleccionar los espectros SERS tomando entre 5-10 spots para cada sustrato y concentración. En este trabajo se determinó la capacidad de recuperación o extracción de los plaguicidas con los sustratos desarrollados. También se evaluó la capacidad de las plataformas para conservar los analitos en el tiempo. Los límites de detección alcanzados, como por ejemplo, en cáscara de manzana: Th 6 pg/cm² o 150 moléculas/spot y TBZ 50 ng/cm², demuestran que las plataformas SERS flexibles desarrolladas permiten extraer y detectar los fungicidas estudiados, resultando además muy promisorias para la detección de otros contaminantes en alimentos.

Agradecimientos: Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, CONICET y UNLP (PIO05CO UNLP-CONICET y UNLP-11/X822) y ANPCyT (PICT 2017-2034) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Picone, A.L.; Rizzato, M.L.; Lusi A.R.; Romano, R.M. *Food Chem.*, **2021**, *373*, 131570.
 [2] Isanova, O.; Zamborini, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 70.
 [3] Garcia-Leis, A.; Garcia-Ramos, J.V.; Sanchez-Cortes, S. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 7791.

MICROPLÁSTICOS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES DEL MEDIO AMBIENTE: IDENTIFICACIÓN MEDIANTE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

**Franco D. Rouco,¹ A. Lorena Picone,¹ Luciana Gallo,^{2,3} Rosana M. Romano,¹
Carlos O. Della Védova,¹ Lucas S. Rodríguez Pirani¹**

¹CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina; ²Coordinación Regional de Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, Regional Patagonia Sur, Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), Puerto Madryn, Chubut, Argentina; ³Instituto de Biología de Organismos Marinos (IBIOMAR), CONICET, Puerto Madryn, Argentina

Correo electrónico de contacto: lucas22rp@quimica.unlp.edu.ar

La producción y uso de plásticos durante las últimas décadas ha mostrado un crecimiento exponencial debido a la versatilidad de estos materiales, alcanzando una producción anual de 367 millones de toneladas en el 2020 [1]. Este crecimiento, no acompañado de políticas adecuadas para el tratamiento de los residuos, conduce a cambios sin precedentes en la biosfera. Se estima que entre 4,8 y 12,7 millones de toneladas de residuos plásticos terminan cada año en mares y océanos, y su acumulación podría alcanzar las 270 mil millones de toneladas [2]. Estos materiales, expuestos en el medio ambiente a la radiación solar, abrasión y tiempo, se degradan en fragmentos cada vez más pequeños llamados microplásticos (< 5 mm), e incluso nanoplásticos (<1 µm) [3], aumentando en cantidad y biodisponibilidad. Los desechos plásticos en el medio ambiente son clasificados sobre la base de su composición química, tamaño, forma y color, entre otras características fisicoquímicas. Con respecto a su composición química, existe una gran variedad, siendo los termoplásticos los de mayor producción a nivel mundial (ej. polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) y policloruro de vinilo (PVC)) [4]. Por otro lado, estos materiales presentan aditivos que son incorporados durante su fabricación, y contaminantes orgánicos que adsorben del medio ambiente, aumentando los riesgos toxicológicos que estos materiales pueden causar en los diferentes ecosistemas. En este sentido la identificación y caracterización de estos materiales mediante técnicas espectroscópicas [5] es fundamental para confirmar su presencia y comprender las posibles consecuencias en los ecosistemas estudiados, como así ahondar en las posibles fuentes de contaminación antropogénicas que afectan los diferentes ecosistemas. En este trabajo presentamos las capacidades espectroscópicas adquiridas para la determinación de contaminantes poliméricos de origen plástico de tamaños que varían desde unos pocos micrones hasta la escala del milímetro, aplicando principalmente las técnicas de espectroscopia infrarroja por Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR) y microespectroscopia Raman (µ-Raman). Las muestras analizadas fueron halladas en diferentes especies animales, principalmente petreles, albatros y pingüinos. En algunos casos fue necesario realizar un pretratamiento de las mismas (enjuague con soluciones de KOH al 10%) con el objetivo de eliminar la presencia de contaminantes.

Referencias

- [1] Plastics Europe. Plastics-the facts 2020: an analysis of European plastics production, demand and waste data. Preprint at <http://www.plasticseurope.org> (2020).
- [2] Jambeck J. R. et al. *Science*, **2015**, 347, 768.
- [3] Hartmann, N. B. et al. *Environmental Science & Technology*, **2019**, 53, 1039.
- [4] Koelmans, A. A. et al. *Water Research*, **2019**, 155, 410.
- [5] K ppler, A. et al. *Anal Bioanal. Chem.*, **2016**, 408, 8377.

OOLITAS DE LA FM COLOMBO, DETERMINACIONES FÍSICO-QUÍMICAS.

Sofía, Salvadori^{1,2}, Facundo, Scandroglio^{1,2}, Mercedes, Wige Sosa^{1,2}, Lia Botto¹

¹CEQUINOR (CONICET-UNLP), La Plata, Argentina.

²Facultad de Ciencias Naturales y Museo - UNLP.

Correo de contacto: mercedeswigee@gmail.com

Se reporta el estudio preliminar de caracterización fisicoquímica de un material sedimentario rico en hierro (oolitas ferruginosas). Su presencia indica ambientes litorales someros de alta energía vinculados a variaciones en el nivel del mar.

Es conocido que el hierro presenta una química característica, de gran interés como indicador paleo redox en los ambientes naturales, pudiendo encontrarse como: Fe⁰, Fe⁺² y Fe⁺³. En este contexto, los depósitos oolíticos de hierro indican ambientes marinos, donde las variaciones en el nivel del mar son el resultado de cambios climáticos. Es así como en periodos de baja disponibilidad de O₂ predomina el ión ferroso, correspondiendo a un aumento del nivel del mar (períodos transgresivos) y en momentos de alta oxigenación, la especie catiónica presente es Fe⁺³, indicando una disminución del nivel del mar, común en mares templados a fríos.

Las muestras de estudio pertenecen al Neoproterozoico, y se corresponden a la Formación Colombo, Grupo Sierras Bayas, aflorando en la localidad de Sierras Bayas, Olavarría, Provincia de Buenos Aires.

En esta primera etapa del trabajo, se seleccionaron ooides, que se identifican a simple vista como granos caracterizados por su forma redondeada a subredondeada y granulometría psamítica (2 a 0,062 mm) con valor promedio de 1,19 mm. Bajo microscopio petrográfico se observa la presencia de láminas concéntricas sucesivas de especies oxídicas diversas, predominantemente de hierro, que son acompañados por otras especies (particularmente minerales de arcilla como agentes cementantes).

La breve referencia a la génesis del material realizada en párrafos anteriores, así como los aspectos texturales, estructurales y de composición química requiere del análisis inorgánico adecuado dado que las especies de hierro dependen de cambios de Eh, pH y procesos de meteorización acaecidos en la cuenca de sedimentación. Así, el estudio realizado implica la aplicación de técnicas de análisis mineralógico-estructural (DRX), espectroscópico (FTIR), químico y por microscopía electrónica (SEM-EDS), y es llevado a cabo en el marco de un proyecto de pasantías en investigación de la FCNyM que se realiza en CEQUINOR (CONICET-UNLP).

La idea es aplicar la química inorgánica al conocimiento de procesos geológicos analizando también el posible empleo de los materiales en la remediación del ambiente. En efecto, en base a los resultados (particularmente contenido, formas y reactividad de los óxidos de hierro) así como la estabilidad de los ooides en medio acuoso, se tiene previsto evaluar su potencialidad de uso como material adsorbente en la remoción de As en aguas contaminadas, contribuyendo así al desarrollo de estrategias regionales de tratamiento a escala domiciliaria, destinadas a la atención del problema socio-sanitario existente en comunidades rurales vecinas que no pueden acceder al abastecimiento de agua de red.

POLIPIRIDINAS DE RUTENIO (II) COMO FOTOSENSIBILIZADORES PARA CELDAS SOLARES: CARACTERIZACIÓN SOBRE SUPERFICIES DE TiO₂ (110)

Luciano Sanchez Merlinsky¹, María E. Pronsato², Carolina Pistonesi², Luis M. Baraldo,¹ Federico J. Williams¹

¹INQUIMAE – DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

²Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB-Bahía Blanca, Argentina

Correo electrónico de contacto: luciano.qi14@gmail.com

Debido a su intensa absorción en el visible y a la fotoestabilidad y capacidad de donar energía de sus estados excitados, las polipiridinas de rutenio pueden actuar como fotosensibilizadores en celdas solares. En este trabajo, se sintetizaron la serie de complejos [Ru^{II}(tpy)(dcb)L]ⁿ⁺ (tpy = 2,2',2''-terpiridina, dcb = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina y L = Cl⁻ (**1**), CN⁻ (**2**) y CH₃CN (**3**)). Los mismos fueron utilizados para funcionalizar superficies de TiO₂(110). El modo de enlace de los complejos con la superficie, su estructura molecular y electrónica fueron determinados utilizando espectroscopías fotoelectrónicas y cálculos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT).

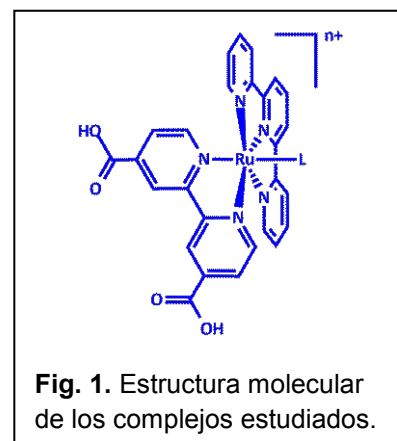


Fig. 1. Estructura molecular de los complejos estudiados.

El análisis de las señales de RMN de los complejos sintetizados permitió corroborar sus estructuras químicas (fig. 1). En metanol estos complejos presentan dos bandas de transferencia de carga MLCT que se desplazan al azul en la serie acompañando la disminución de la capacidad donora de ésta al ir de Cl⁻ a CH₃CN. Mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de superficies de TiO₂ (110) funcionalizadas con estos complejos mostraron que los mismos se unen mediante un enlace bidentado entre el grupo carboxilato y la superficie formando una monocapa. Además, se observa mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV (UPS) que los estados electrónicos de mayor energía (Ru4d) se ubican dentro del band gap del material. Para el complejo (**1**) el HOMO se ubica a 2,2 eV por debajo del nivel de Fermi, mientras que para el complejo (**2**) se encuentra a 2,5 eV y para el (**3**) se observa a 2,7 eV. En los tres casos la función trabajo del material disminuye en aproximadamente 1 eV respecto a la superficie limpia. Los diagramas de densidad de estados obtenidos mediante cálculos de DFT concuerdan con los resultados experimentales y muestran el posible sitio de adsorción y la geometría molecular.

OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS DE ACTIVIDAD DE CATALIZADORES MIMÉTICOS DE METALOENZIMAS

Sharon Signorella,^{1,2} Claudia Palopoli,^{1,2} Sandra Signorella^{1,2}

¹ Instituto de Química de Rosario, CONICET. Blvd. 27 de Febrero 210 bis, S2000EZP, Rosario, Argentina.

² Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531 S2002LRK, Rosario, Argentina.

Correo electrónico de contacto: ssignorella@iquir-conicet.gov.ar

Durante el metabolismo celular, el O_2 se puede convertir en el radical $O_2^{\cdot-}$, una especie intermediaria a partir de la cual se forman otras especies reactivas de oxígeno (EROs) como H_2O_2 y radicales OH^{\cdot} . Estos potentes oxidantes pueden atacar tejidos, membranas y sus entornos proteicos, convirtiéndose en agentes letales para la estructura y el funcionamiento celular. In vivo, la protección ocurre a través de una cascada de procesos de dismutación mediados, principalmente, por dos clases de metaloenzimas: superóxido dismutasas (SOD) y catalasas (CAT). En una variedad de patologías, la producción del EROs puede llegar a superar la capacidad de las defensas endógenas y los tejidos volverse vulnerables al daño. El uso de estas enzimas como agentes terapéuticos está limitado por su tamaño, su carga (que imposibilita el ingreso a la célula), antigenicidad y su rápida eliminación del organismo. Por ello, la investigación se centra en compuestos miméticos de las enzimas, de bajo peso molecular, que actúen como supresores de EROs para prevenir el daño por estrés oxidativo.^[1]

Los complejos de la familia de $[Mn(salen)]^+$, salen = 1,2-bis(salicilidenamino)etano, se encuentran entre los antioxidantes catalíticos más estudiados e, incluso, se han evaluado en modelos animales. Al aumentar la longitud de la cadena alifática entre los grupos imino en $[Mn(salpn)]^+$, salpn = 1,2-bis(salicilidenamino)propano, se encontró que aumenta la flexibilidad del ligando y mejora la actividad SOD. Con el fin de verificar si una mayor longitud de cadena favorece aún más la actividad catalítica, en este trabajo se determinó la actividad SOD del complejo $[Mn(salbn)]^+$ (salbn = 1,4-bis(salicilidenamino)butano), y su análogo de Cu(II), empleando el ensayo indirecto de inhibición de la fotorreducción de nitro blue tetrazolium, en buffer fosfato de pH 7.8. Ambos complejos se caracterizaron por espectroscopias IR, RMN de 1H paramagnético y UV-Vis, y técnicas electroquímicas. El complejo de Cu(II) pudo

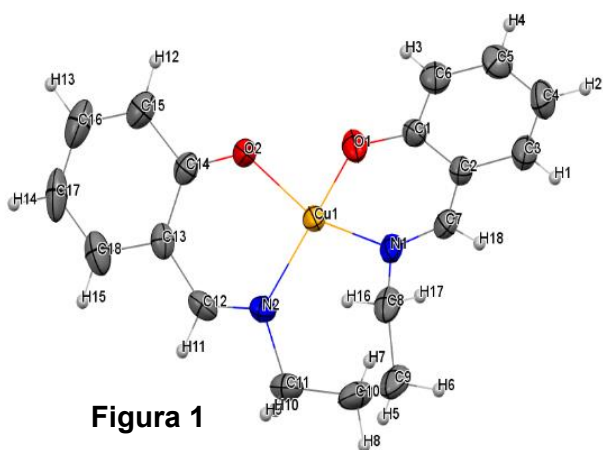


Figura 1

cristalizarse y su estructura determinarse por DRX (Figura 1). Los resultados obtenidos muestran que la actividad SOD de estos complejos no sólo depende del potencial redox de la cupla metálica, sino también de la facilidad con la que el ligando se puede acomodar al cambio de geometría que acompaña el cambio de estado de oxidación durante la catálisis.

Referencias

[1] S. Signorella, C. Palopoli, G. Ledesma, *Coord. Chem. Rev.* 365, **2018**, 75-102.

REACCIONES FOTOQUÍMICAS EN MATRIZ DE ARGÓN Y EN FASE GASEOSA ENTRE TRICLOROETILENO/D-TRICLOROETILENO Y OXÍGENO MOLECULAR

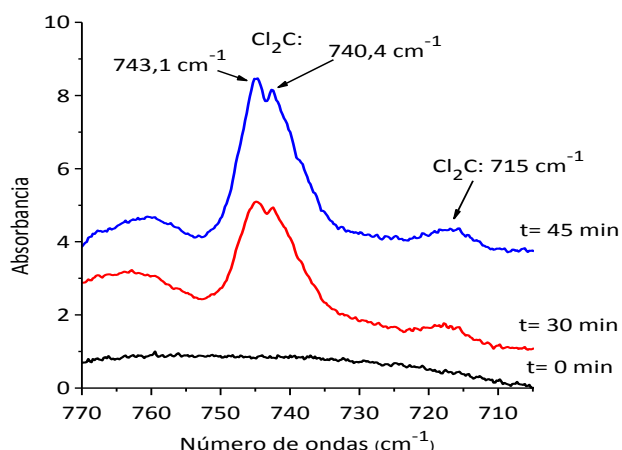
Luciana M. Tamone, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (1900), Argentina

Correo electrónico de contacto: ltamone@quimica.unlp.edu.ar

Se estudiaron las reacciones fotoquímicas entre tricloroetileno normal y deuterado (TCE y *d*-TCE) y oxígeno molecular (O₂) en condiciones de matrices de gases inertes (Ar o N₂) a temperaturas criogénicas (~15 K) y en fase gaseosa, en el marco de un proyecto dedicado a la investigación de mecanismos de reacciones de interés atmosférico de especies halogenadas. La evolución fotoquímica de mezclas en diferentes proporciones al irradiar con luz UV-Vis de amplio espectro (200 ≤ λ ≤ 800 nm) fue realizado mediante espectroscopia FTIR. La identificación de los productos y de los intermediarios de reacción fue realizada mediante la comparación con los espectros IR reportados de estas especies, o mediante la comparación con los espectros IR simulados computacionalmente para el caso de especies desconocidas.

Para las reacciones en fase gaseosa se propusieron dos mecanismos, dependiendo de la proporción de O₂ en la mezcla. Para bajas proporciones, se forma cloruro de dicloroaceto, que a su vez evoluciona fotoquímicamente, es decir que se comporta como intermediario [1]. En un segundo mecanismo se forman CO, HCl y fosgeno, que evoluciona fotoquímicamente generando CO, que reacciona con exceso de O₂ para dar CO₂. En condiciones de matriz fue posible la detección de una especie reactiva, el diclorocarbena (Cl₂C:), que posibilitó la propuesta de otro fotocanal. En la Figura puede observarse una región seleccionada de los espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación de la matriz formada por *d*-TCE:O₂:Ar en proporción 1:20:200, en los que se señala la aparición de bandas a 743,1/740,4 y 715 cm⁻¹, que fueron asignadas a ν_{as} C-Cl y ν_s C-Cl del birradical diclorocarbena, respectivamente, por comparación con datos reportados [2].



Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET y a la ANPCyT por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Tamone, L. M.; Picone, A. L. y Romano, R. M. *J. Photochem. Photobiol.*, **2021**, *6*, 10019.
[2] Lester, A. J. *Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 979.

CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EXTRAÍDAS DE PETRÓLEOS ARGENTINOS

Axel Toledo¹, Lucas Rodríguez Pirani¹, Yanina Bava¹, Mariana Geronés¹, Mauricio Erben¹

¹CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: axeltoledo@quimica.unlp.edu.ar

El petróleo consta de una mezcla muy compleja de cuatro constituyentes principales: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA). Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción soluble en alcanos como pentano y heptano, pero insolubles en propano líquido, constituyen una fracción más pesada que los aromáticos y saturados, pero más ligera que las asfaltenos. La fracción de resinas está compuesta de una mezcla compleja de hidrocarburos que contienen en su estructura anillos aromáticos fusionados sustituidos por cadenas alifáticas y grupos polares, con alto contenido de heteroátomos, tales como S, N y O [1]. Se presume que las mismas son responsables de mantener separados a los asfaltenos en una suspensión coloidal, sin embargo, resultados más recientes proponen que los agregados de asfaltenos en solución se forman sin necesidad de ser estabilizados por resinas. El análisis en conjunto de una variedad de técnicas espectroscópicas, permite obtener una estructura hipotética promedio de las resinas presentes en crudos argentinos.

Resultados y Conclusiones

Tres muestras de petróleos crudos argentinos provenientes del golfo San Jorge en Comodoro Rivadavia (Chubut), del complejo Loma Negra en Rio Negro y de La Salina en La Pampa (C1, C2 y C3, respectivamente) fueron procesadas para obtener las cuatro fracciones que componen el petróleo crudo: Saturados (S), Aromáticos (AR), Resinas tipo I y tipo II (R-I y R-II) y Asfaltenos (As), utilizando modificaciones de las normas IP-143. Para ello, se realizó la precipitación de asfaltenos empleado como solvente en n-heptano (C7) para las tres muestras de crudo. Dichas resinas fueron caracterizadas por análisis elemental, espectroscopia FTIR y Raman y RMN. Mediante la comparación de los valores H/C entre asfaltenos y resinas extraídas en n-heptano, se observa que estas últimas presentan el grado de aromaticidad sumamente menor con respecto a los asfaltenos. Las fracciones de resinas analizadas muestran también menores porcentajes de heteroátomos que los asfaltenos. Entre los 900-700 cm^{-1} de los espectros FTIR se observa una región de bandas característica de los anillos aromáticos fusionados atribuida a las deformaciones C-H aromáticas fuera del plano. De esta manera es posible inferir que su estructuras moleculares promedios están constituidas por un sistemas de anillos peri-condensados [2,3]. Los espectros ^1H -RMN fueron tomados y se asignaron los picos a los diferentes tipos de hidrógenos (H_α , H_β , H_γ y H_{aro}). La señal de H_{aro} en el espectro de resinas es mucho menor que la señal en el espectro de asfaltenos, lo cual es otro indicio de la menor aromaticidad de esta fracción. Al igual que en los asfaltenos, la señal de H_β sigue siendo más intensa que las señales de H_γ y H_α , lo cual indica la presencia de cadenas alifáticas con poca ramificación y gran contenido de H secundarios.

Referencias

- [1] Speight, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil Gas Sci Technol.* **2004**, 59, 467–77.
- [2] Yen, T. F.; Wu, W. H.; Chilingar, G. V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. *Energy Sources.* **1984**, 7 (3), 203–235.
- [3] Bava, Y. B.; Geronés, M.; Buceta, D.; De La Iglesia Rodríguez, D.; López-Quintela, M. A.; Erben, M. F. "Elucidation of the Average Molecular Structure of Argentinian Asphaltenes" *Energy & Fuels.* **2019**



ESTUDIOS SERS DE ÍNDIGO SOBRE PLATAFORMAS FLEXIBLES

Erika M. Valdivia Lozada, A. Lorena Picone, Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC-PBA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: erikavaldivia@quimica.unlp.edu.ar

La espectroscopia Raman es una herramienta muy valiosa para el estudio de piezas del patrimonio histórico y cultural, por su carácter no destructivo. Una de las desventajas de la técnica se debe a que las señales Raman pueden ser débiles. Es por este motivo que la espectroscopia Raman intensificada por fenómenos de superficie (SERS) ha sido en los últimos años ampliamente utilizada en el estudio de obras artísticas y piezas arqueológicas [1,2]

El índigo es un colorante, empleado desde la antigüedad, por lo cual puede estar presente en piezas arqueológicas y en obras de arte. Recientemente nuestro grupo de investigación analizó la bandera de Macha, que se encuentra en la Casa de la Libertad en Sucre, Bolivia, mediante diferentes métodos espectroscópicos, en particular espectroscopia Raman resonante, encontrando que el color de la misma se debe a la presencia de este colorante, del cual se pudo determinar la procedencia geográfica [3].

En este trabajo se investigó la utilización de plataformas SERS flexibles, compuestas por nanopartículas de Ag inmovilizadas en un gel de agar [4], para la extracción y posterior determinación del índigo por espectroscopia SERS. Para ello se sembraron 20 μL de soluciones de índigo 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} M en DMSO. Las plataformas flexibles de aproximadamente 1 cm^2 se midieron con un espectrofotómetro Raman Horiba Jovin Yvon con microscopio confocal y detector CCD, empleando alternativamente la línea de 514,5 nm de un láser de Ar y una potencia de 250 mW y la línea de 647,1 nm de un láser de Kr con una potencia de 100 mW. La resolución espacial de la medida fue de $\sim 1\mu\text{m}^2$, y se midieron varios puntos sobre la plataforma. Fue posible la obtención de espectros SERS del índigo para las dos primeras soluciones. Para verificar que se tratara de espectros SERS se realizaron medidas equivalentes sobre geles sin nanopartículas de Ag. En este caso no fue posible la obtención de señales Raman, evidenciando el efecto SERS en ensayos con los sustratos preparados. En un siguiente paso se realizará la extracción de telas de diferentes composiciones teñidas con índigo, tendiente a la aplicación de esta metodología a piezas de interés histórico, artístico y arqueológico.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X822) y a la ANPCyT (PICT 2017-2034) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Platania, E.; Lofrumento, C.; Lottini, E.; Azzaro, E.; Ricci, M.; Becucci, M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, *407*, 6505.
- [2] Celis, F.; Tirapegui, C.; García, M.; Aracena, A.; Aliaga, Á. E.; Campos-Vallette M. *J. Chil. Chem. Soc.*, **2020**, *65*, 4798.
- [3] Picone, A. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *ACS Omega*, **2019**, *4*, 11424.
- [4] Picone, A. L.; Rizzato, M. L.; Lusi A. R.; Romano, R. M. *Food Chem.*, **2021**, *373*, 131570.

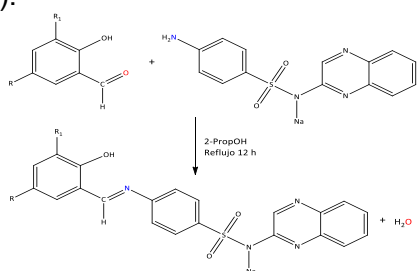
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE SULFAQUINOXALINA Y 5-BROMOSALICILALDEHIDO

Cristian Villa-Pérez, Juan Cadavid, Ana Laura Di Virgilio, D. Beatriz Soria

CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata.

Correo electrónico de contacto: cristianvilla@quimica.unlp.edu.ar

Con el objetivo de obtener nuevos ligandos derivados de las sulfonamidas, se llevó a cabo la síntesis de una nueva base de Schiff. Este tipo de compuestos son productos formados en la condensación de una amina primaria (-NH₂) y un grupo carbonilo (-C=O) proveniente de un aldehído o una cetona. El interés en éstas radica, en que han demostrado ser ampliamente eficaces en varios campos de aplicación. Muchas bases de Schiff han mostrado tener una notable actividad antibacterial, antifúngica, contra el cáncer y diurética, aplicaciones en las que se ha demostrado la importancia del enlace imino (C=N) en la estructura [1]. Las bases de Schiff están involucradas en diversos procesos metabólicos, como la formación de tejidos, la bioquímica de la visión y numerosas reacciones enzimáticas [2]. El compuesto E-((4-((5bromo-2-hidroxibenciliden)amino)fenil)sulfonyl)(quinxalin-2-il)amida de sodio se obtuvo a partir de la condensación en reflujo de Sulfaquinoxalina sódica y 5-bromosalicilaldehído (5Br-Sal), en relación estequiométrica 1:1 y usando 2-propanol como solvente (**Esquema 1**).



Esquema 1: Síntesis del compuesto donde R = Br y R₁ = H

La estructura molecular del compuesto ha sido propuesta, analizando sus espectros de RMN (¹H, ¹³C) y también el espectro bidimensional ¹H-¹³C HSQC. Teniendo en cuenta la información obtenida mediante la espectroscopía RMN fue posible proponer una estructura para el compuesto.

La estructura propuesta fue sometida a cálculos teóricos empleando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con un nivel de teoría B3LYP 6-311G++(d,2p), para determinar la geometría y los parámetros geométricos de los compuestos. Además de la caracterización estructural, los datos obtenidos también fueron útiles en la asignación de las transiciones electrónicas presentes en los espectros UV-Vis y de los modos vibracionales en el espectro FTIR de los grupos funcionales más relevantes. Por otra parte se estudió el efecto citotóxico sobre células de adenocarcinoma de pulmón humano (A549). No se encontró ninguna diferencia entre las bases de Schiff y el precursor sulfaquinoxalina, así como tampoco se observa un efecto deletéreo sobre las células cancerosas en el rango de concentraciones estudiado (< 400 μM). A la máxima concentración estudiada, la viabilidad celular supera el 80% con respecto al control. Los resultados obtenidos del experimento del MTT muestra que el compuesto no presenta un buen perfil citotóxico sobre la línea celular A549, por lo que no tiene relevancia profundizar los estudios biológicos de estos compuestos sobre dicha línea celular. Estos ensayos demuestran que el complejo estudiado no presenta actividad antitumoral en células A549.

Referencias

- [1] Prakash, A.; Adhikari, D. *Int. J. ChemTech Res.*, **2011**, 3, 1891.
[2] Xia, L.; Xia, Y. F.; Huang, L. R.; Xiao, X.; Lou, H. Y.; Liu, T. J.; Pan, W. D.; Luo, H. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, 97, 83.