

## XVI Jornadas de Tesistas del INIFTA 2024

### ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES BASADOS EN ÁCIDO FÓLICO PARA FOTOLIBERACIÓN CONTROLADA DE SENSIBILIZADORES

Armijos-Capa Gerardo<sup>1</sup>, Thomas H. Andrés<sup>1</sup> y Serrano P. Mariana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) – Departamento de Química, Fac. de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET. [agarmijoscapa@inifta.unlp.edu.ar](mailto:agarmijoscapa@inifta.unlp.edu.ar)

**Introducción.** Los procesos fotosensibilizados son usados en aplicaciones que incluyen síntesis con regio- y estereo selectividad controlada, terapia fotodinámica (PDT), fotoinactivación de microorganismos (PDI) y tratamiento de aguas para remoción de contaminantes. Estos procesos requieren de especies químicas llamadas fotosensibilizadores (Sens), que absorben radiación electromagnética en un rango espectral específico y, tras al alcanzar un estado excitado (Sens\*), causan alteraciones químicas en sustratos que no absorben luz en la misma región espectral. Esta interacción entre Sens\* y sustrato ocurre a través de una serie de mecanismos, siendo de nuestro interés las oxidaciones fotosensibilizadas<sup>1,2</sup>. Existe un creciente desarrollo de estrategias dirigidas a la inmovilización de los Sens en diferentes plataformas, como nanopartículas, liposomas y polímeros. Estas estrategias buscan que los Sens adquieran ventajas respecto a su forma libre, como mejorar la interacción con el sustrato, incrementar la biocompatibilidad, optimizar los procesos fotosensibilizados, facilitar su eliminación e, idealmente, hacerlos reutilizables. La inmovilización covalente de Sens con polielectrolitos es una vía interesante porque permite la formación de estructuras supramoleculares que modulan las propiedades fotoquímicas mediante la técnica de autoensamblado electrostático capa por capa (Layer-by-Layer, LbL)<sup>2</sup>. **Resultados y Conclusiones.** En este estudio, se sintetizó un fotosensibilizador polimérico basado en el poli(clorhidrato de alilamina) (PAH) y ácido fólico (FA) como Sens. El proceso de funcionalización se optimizó para generar el polímero modificado (PAH-FA), con un rendimiento global de la reacción de funcionalización del 50% y un grado de sustitución de FA por unidad polimérica (300 monómeros) de aproximadamente el 1%. Se demostró que PAH-FA fue adecuado para la construcción de microcápsulas mediante la técnica LbL, utilizando poli(estireno sulfonato) de sodio (PSS) como contrapolielectrolito y microcristales de CaCO<sub>3</sub> como moldes. Tras la eliminación del núcleo de CaCO<sub>3</sub>, se obtuvo una suspensión estable de microcápsulas huecas con capas que incorporan FA (HM-FA). Se estudió el comportamiento espectroscópico y fotoquímico tanto de soluciones de PAH-FA como en suspensiones de HM-FA. PAH-FA a pH ácido presentó un rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) de  $5.2 \times 10^3$  y un pKa de 6. El de PAH-FA fue similar al de la forma ácida de FA libre, mientras que el pKa de PAH-FA fue dos unidades menor que el de FA libre. Los ensayos de fotoestabilidad de PAH-FA y MH-FA expuesto a UVA ( $365 \pm 10$  nm) demostraron la fotoliberación de otras especies químicas como, ácido p-aminobenzoilglutámico (PABA-Glu), carboxipterina (Cap), pterina (Ptr) debido a la ruptura de FA tanto en PAH-FA como en HM-FA, siendo Cap y Ptr fotosensibilizadores eficientes. Estos resultados son prometedores para explorar posibles aplicaciones prácticas utilizando tanto el fotosensibilizador polimérico (PAH-FA) como un fotosensibilizador supramolecular (HM-FA) en dianas biológicas o en la descontaminación de agua.

#### Referencias

1. Armijos-Capa, et al., ACS Appl Mater Interfaces 16, 3922–3934 (2024).
2. Serrano, M. P., et al., RSC Adv 9, 19226–19235 (2019).