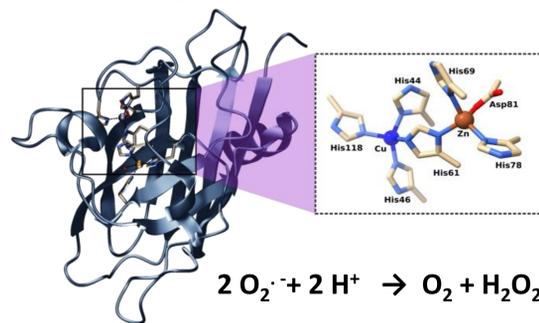
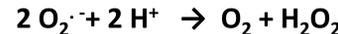


En la enzima, los iones de cobre y zinc están coordinados por histidinas, lo que facilita la dismutación del radical superóxido



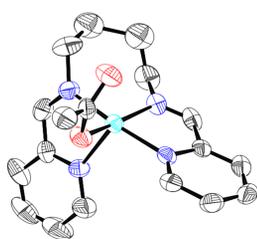
Estructura tridimensional de la Cu/Zn-SOD (izquierda) y su sitio activo (derecha)



Síntesis del Complejo [Cu(py2bn)OAc]ClO₄ (C1) y encapsulado en SBA-15

En este proyecto se sintetizó y caracterizó un complejo de Cu(II) con el ligando N,N'-bis(piridina-2-ilmetil)1,4- butanodiamina (py2bn), una base de Schiff con cadena alifática de cuatro carbonos entre los N imínicos y sitio donador N₄, como mimético del sitio activo de la Cu/Zn-SOD.

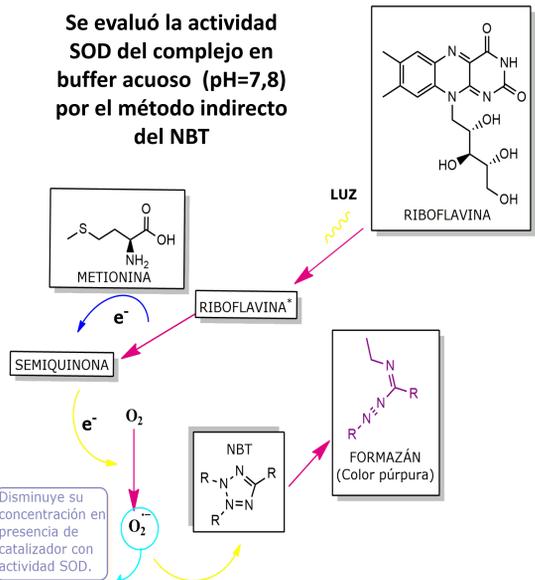
Análisis elemental para C₁₈H₂₁N₄CuClO₆·2H₂O Calculado: 10,68 % N, 41,23 % C, 4,80 % H, 12,12 % Cu; Experimental: 10,6 % N, 42,1 % C, 4,1 % H, 10,9 % Cu
Se inmovilizó en la sílica SBA-15 por intercambio iónico, obteniéndose el material híbrido **C1@SBA-15**



Estructura cristalina del complejo [Cu(py2bn)OAc]ClO₄
28,1 mmoles de complejo/100 g de material híbrido

Actividad tipo SOD

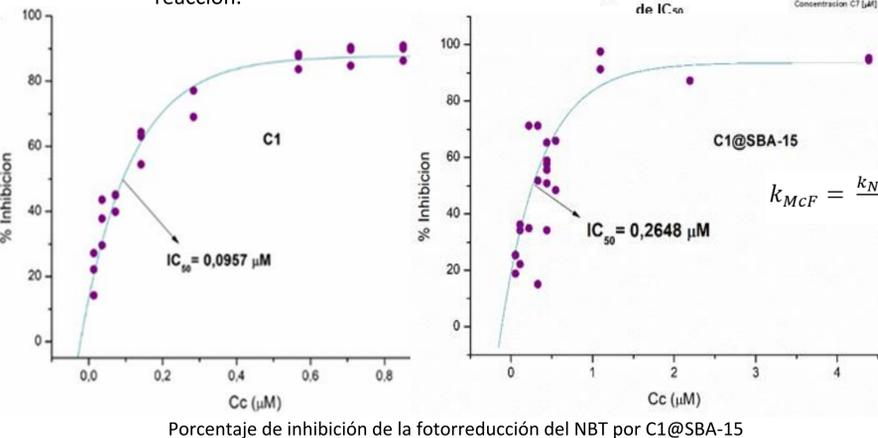
Se evaluó la actividad SOD del complejo en buffer acuoso (pH=7,8) por el método indirecto del NBT



Valores de k_{MCF} de complejos de Cu informados en literatura

Entrada	Complejos de Cu	k _{MCF} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref
1	CuZnSOD	~2x10 ⁸	1
2	[Cu(py2pn)] ²⁺	4,05x10 ⁶	1
3	[Cu(Pu-6-MePy)(H ₂ O)] ²⁺	6,3 x 10 ⁶	1
4	[Cu(L1)(OAc)]ClO ₄ (C1)	2,36 x 10⁷	Este trabajo
5	C1@SBA-15	1,032 x 10⁷	Este trabajo
6	[CuZn(dien)2(μ-Im)](ClO ₄) ₃	6,46 x 10 ⁶	2
7	[Cu2(dien)2(μ-Im)](ClO ₄) ₃	7,8 x 10 ⁶	2
8	[CuZn(dien)2(μ-Im)](ClO ₄) ₃ @SBA-15	25,1 x 10 ⁶	3
9	[Cu2(dien)2(μ-Im)](ClO ₄) ₃ @SBA-15	23,5 x 10 ⁶	3

IC₅₀ = concentración de complejo que produce el 50% de inhibición en la formación del producto de la reacción.



Conclusiones

Al evaluar la actividad catalítica de tipo SOD, las k_{MCF} obtenidas son dos órdenes de magnitud menor que la enzima nativa y un orden mayor que la observada en el complejo de la entrada 2, que presenta un grupo metileno menos en la cadena alifática central, resaltando la importancia no solo del potencial redox sino también de la estructura y flexibilidad del ligando. Resulta conveniente entonces guiar el diseño de posibles agentes antioxidantes basados en miméticos del sitio activo de las SOD nativas, sacando provecho además del gran beneficio que aportan los materiales mesoporosos en su estabilidad y, a veces, mejora de la actividad catalítica. Los resultados obtenidos hacen del complejo en estudio un antioxidante promisorio en aplicaciones biomédicas y farmacéuticas.

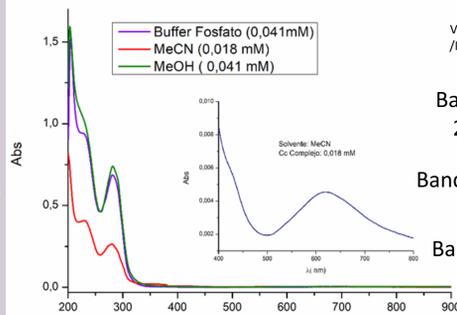
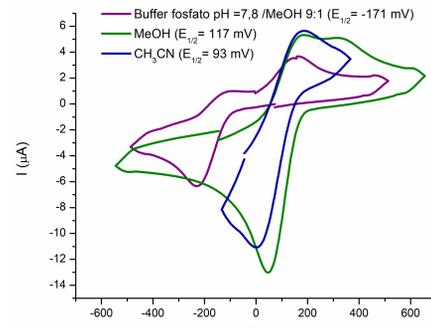
Referencias:

- Richezzi, M. *et al.* Versatile Activity of a Copper(II) Complex Bearing a N4-Tetradentate Schiff Base Ligand with Reduced Oxygen Species. *Eur J Inorg Chem* **2022**, (2022).
- Patriarca, M. *et al.* Biomimetic Cu, Zn and Cu₂ complexes inserted in mesoporous silica as catalysts for superoxide dismutation. *Microporous and Mesoporous Materials* **279**, 133–141 (2019).
- Patriarca, M. *et al.* Preparation, characterization and activity of CuZn and Cu₂ superoxide dismutase mimics encapsulated in mesoporous silica. *J Inorg Biochem* **207**, (2020).

Caracterización de C1 libre, C1@SBA-15 y SBA-15

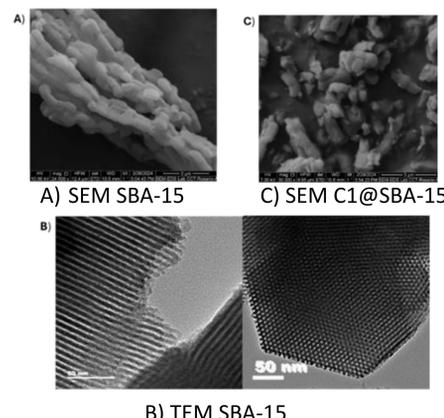
Los datos de E_{1/2} obtenidos se encuentran entre los potenciales de reducción (E(O₂^{•-}/H₂O₂) = 0,642 V, vs SCE) y oxidación (E(O₂/O₂^{•-}) = -0,404 V, vs SCE) de O₂^{•-}

El complejo es capaz de dismutar a esta especie química



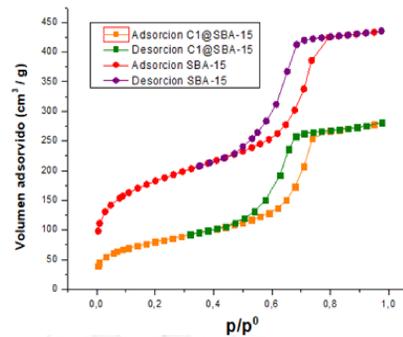
- Banda intensa a 229/280 nm → Transferencia de carga intraligando
- Banda a 375/385 nm → Transferencia de carga metal-ligando
- Banda a 612/700 nm → Transición d-d

Característica del Cu(II) en un entorno tetragonal o de pirámide de base cuadrada



Partículas oblongas, aprox 1μm
La morfología se mantiene luego del anclaje del complejo

Arreglo regular de canales cilíndricos longitudinales y hexagonal en el plano basal. Espesor de pared medio de 3,55 nm. Luego del anclaje, 3,53 nm

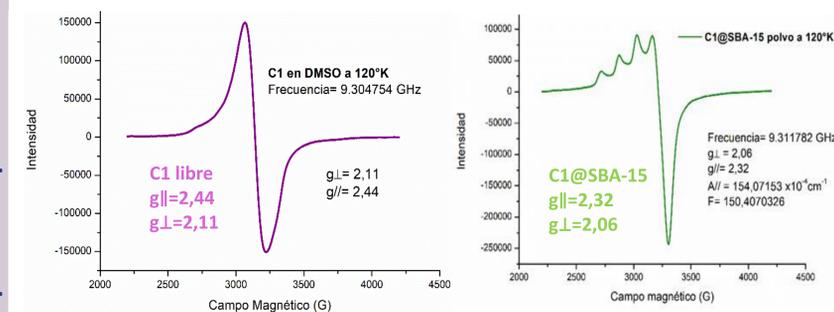


ISOTERMA DEL TIPO IV: fenómeno de condensación capilar
LOOP DE HISTÉRESIS: Poros cilíndricos abiertos en ambos extremos

ANCLAJE DEL COMPLEJO EN EL INTERIOR DE LOS MESOPOROS

CONSERVACIÓN DE LA FORMA DEL PORO LUEGO DEL ANCLAJE

	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{tot} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MIP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{TR} (cm ³ g ⁻¹)	V _p (nm)
SBA-15	662	0,06	0,56	0,67	4,6
C1@SBA-15	289	0,01	0,37	0,43	4,5



Espectros EPR de C1 libre y C1@SBA-15 medidos a 120° en solución de DMSO y polvo, respectivamente

GEOMETRÍA PIRAMIDAL CUADRADA DEL ENTORNO METÁLICO
NO HAY CAMBIO DE GEOMETRÍA AL INMOVILIZAR EL COMPLEJO EN LA SÍLICA