

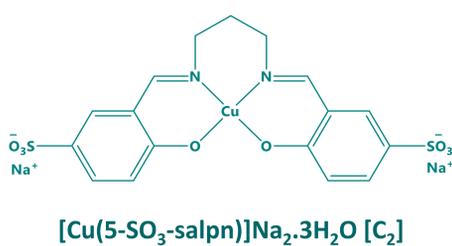
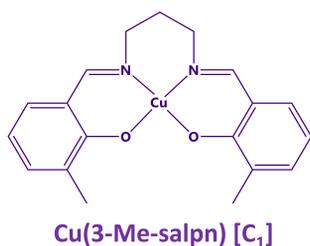
## INTRODUCCIÓN

El anión radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) es una especie reactiva de oxígeno (ERO) que, al encontrarse en cantidades excesivas dentro del organismo, puede causar daño en células y tejidos, contribuyendo a la aparición de diversas enfermedades neurodegenerativas, cáncer e inflamación. Por lo tanto, los organismos desarrollaron un sistema de defensa antioxidante para eliminar dichas especies reactivas, que incluye a las enzimas superóxido dismutasa (SOD), encargadas de catalizar la dismutación del  $O_2^{\cdot-}$ . Con el fin de tratar enfermedades relacionadas con el daño oxidativo, se han propuesto tratamientos basados en la administración exógena de SOD. No obstante, la enzima natural presenta limitaciones que han impulsado la investigación hacia la síntesis de moléculas más pequeñas que imiten tanto la estructura como la actividad catalítica de las SOD. [1]

En este contexto, la inmovilización de complejos biomiméticos en materiales no reactivos, como las sílicas mesoporosas, surge como una estrategia prometedora para estabilizar estos complejos y evitar interacciones no deseadas con su entorno.

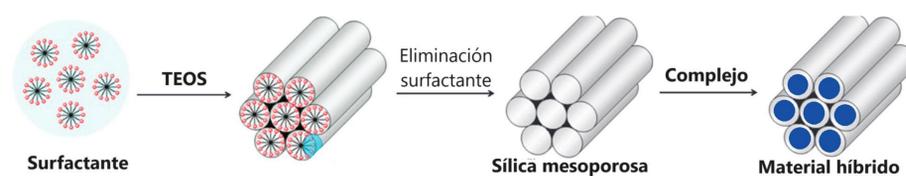
## SÍNTESIS DE COMPLEJOS

Las bases de Schiff se sintetizaron a partir de la reacción entre los correspondientes aldehídos sustituidos, derivados del salicilaldehído y la amina 1,3-diaminopropano. Los complejos se obtuvieron a partir de las respectivas bases de Schiff y  $Cu(OAc)_2$  monohidratado en medio metanol absoluto.



## SÍNTESIS DE SÍLICA Y MATERIALES HÍBRIDOS

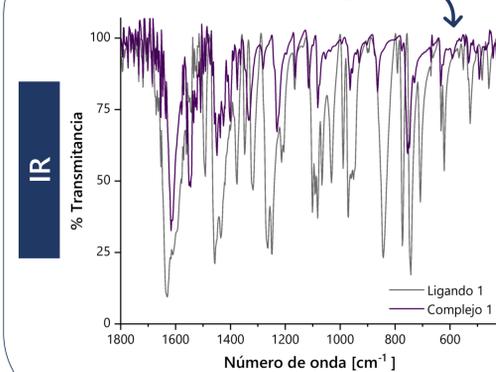
La sílica mesoporosa MSSP se obtuvo a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio y el surfactante CTAB en medio de amoníaco y etanol. La formación de los mesoporos se logró con la eliminación de las micelas del surfactante por calcinación.



La inmovilización de los complejos en la sílica MSSP se realizó por intercambio iónico, dando lugar a los materiales híbridos C<sub>1</sub>@MSSP y C<sub>2</sub>@MSSP.

## CARACTERIZACIONES

### Complejo C<sub>1</sub> vs Ligando



La formación de los complejos puede observarse por IR.

Para C<sub>1</sub>, la señal característica del doble enlace C=N se observó a 1615 cm<sup>-1</sup> y la señal del enlace C-O a 1230 cm<sup>-1</sup>, frente a los valores 1631 y 1248 cm<sup>-1</sup> obtenidos para el ligando.

Estos desplazamientos confirman la coordinación del metal con los átomos de nitrógeno y oxígeno de la base de Schiff.

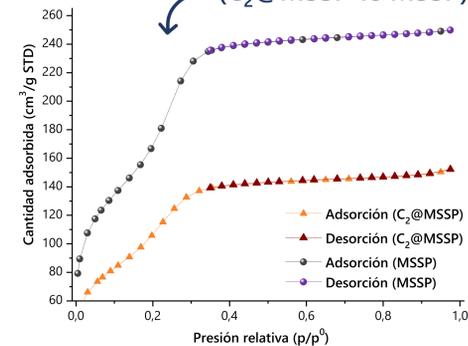
### Adsorción y desorción de N<sub>2</sub>

Este ensayo permite determinar los tamaños de poro y superficie de la sílica y de los materiales híbridos.

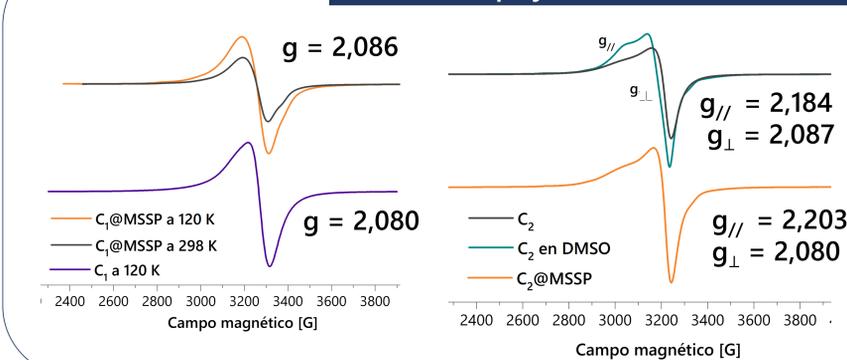
Sílica	S <sub>BET</sub>	W <sub>p</sub>
C <sub>1</sub> @MSSP	462 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	1,7 nm
C <sub>2</sub> @MSSP	358 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2,1 nm
MSSP	583 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2,7 nm

La disminución del área superficial y del ancho de poro denotan la inmovilización de los complejos dentro de los mesoporos de la sílica.

### Material híbrido vs sílica (C<sub>2</sub>@MSSP vs MSSP)

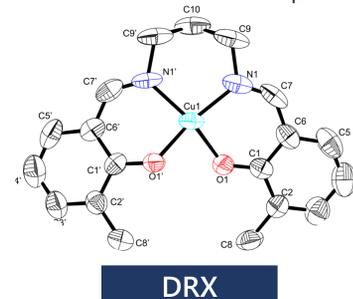


### EPR de complejos vs materiales híbridos

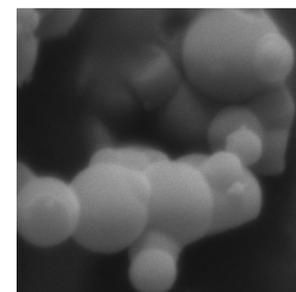


La similitud en la forma de los espectros entre los complejos libres y sus respectivos materiales híbridos, junto con la concordancia de los factores g indican que la inmovilización de los mismos en la sílica mesoporosa no modifica la geometría alrededor del centro metálico.

### Estructura obtenida a partir de la difracción de rayos X de un monocristal de C<sub>1</sub>

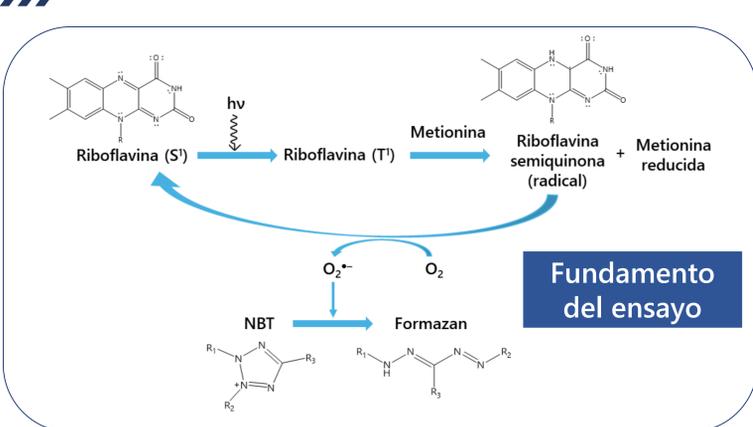


### SEM de MSSP

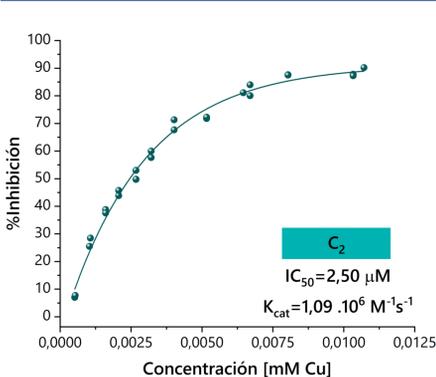


Nanopartículas de MSSP

## ESTUDIOS DE ACTIVIDAD SOD



### Curva de actividad SOD



Para la determinación de la actividad SOD se realizó un ensayo indirecto basado en la reducción de nitro blue tetrazolium (NBT) en medio buffer fosfato de pH=7,8.

A partir de los valores de IC<sub>50</sub> se obtuvieron las constantes catalíticas correspondientes.

Compuesto	IC <sub>50</sub> [μM]	k <sub>cat</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
C <sub>1</sub> @MSSP	2,68	1,02 · 10 <sup>6</sup>
C <sub>2</sub>	2,50	1,09 · 10 <sup>6</sup>
C <sub>2</sub> @MSSP	1,59	1,62 · 10 <sup>6</sup>

## CONCLUSIONES

La adición de grupos sulfonato al complejo tipo salpn favoreció la solubilidad en soluciones acuosas, evitando así el uso de solventes orgánicos, sin modificar la actividad catalítica de los mismos.

El encapsulado de los complejos en los poros de la sílica permitió aislar al catalizador y protegerlo del medio externo, sin modificar la geometría del centro metálico.

La actividad catalítica de los materiales híbridos fue mayor que la de los complejos libres y las constantes cinéticas se mantuvieron en el orden de 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, del orden de otros complejos similares, y tres órdenes menores que la enzima CuZn-SOD nativa.

### Referencias:

[1] Patriarca, M.; Daier V.; Camí G.; Rivière E.; Hureau C.; Signorella S. J. Inorg. Biochem., 2020, 207, 111050.

Agradecimientos: CONICET, UNR, AGENCIA I+D+i