

VI Jornadas de
Química Inorgánica



Prof. Aymonino

CEQUINOR



CONICET

UNLP

Libro de resúmenes

VI Jornadas de
Química Inorgánica
Prof. Aymonino

La Plata, 17 Y 18 de octubre 2024



Libro de resúmenes de las VI Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino, realizadas el 17 y 18 de octubre de 2024.

La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Libro digital, PDF.

ISSN 2953-4267



2953-4267

AUSPICIANTES

Las VI Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino fue auspiciada por las siguientes instituciones:



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



Facultad de Ciencias Exactas | UNLP

Y patrocinado por:



Cronograma de Actividades

Horario	Jueves 17 de octubre
08:30 - 09:00	Acreditación /Colocación de pósters
09:00 - 10:00	Acto de Apertura Homenaje al Prof. Dr. Enrique J. Baran
10:00 - 10:30	<i>Café y Discusión de Pósters</i>
10:30 - 11:30	Conferencia Plenaria Dra. Dinorah Gambino "Diseño racional de compuestos de vanadio como potenciales agentes contra parásitos tripanosomátidos"
11:30 - 12:00	Conferencia Semiplenaria Dr. Juan José Martínez Medina "Compuestos de coordinación en el diseño de agentes antimicrobianos novedosos en un contexto de creciente resistencia de los microorganismos a las terapias convencionales"
12:00- 14:00	Receso
14:00 - 15:00	Conferencia Plenaria Dr. Fabio Cukiernik "Nuclearidad, magnetismo, conductividad eléctrica y mesomorfismo de complejos de arquitectura tribloque basados en carboxilatos derivatizados"
15:00 - 15:30	<u>Orales</u> Dr. José Guerra López "Caracterización espectroscópica y refinamiento de Rietveld de carbonatoapatita obtenidas a partir de fuentes naturales" Lic. Facundo Scandroglio "Estudios mineralógicos y caracterización fisicoquímica de seleniuros procedentes de La Rioja"
15:30 - 16:00	<i>Café y Discusión de Pósters</i>

Cronograma de Actividades

	<u>Conferencia Semiplenaria</u>
16:30 - 17:00	<u>Orales</u> Lic. Marcos I. Leone "Estudio teórico y espectroscópico de agregados de disulfuro de carbono aislados en matrices criogénicas" María Eugenia Gómez Luján "Diferentes sitios reactivos en compositos de alginato arcilla para la adsorción de contaminantes catiónicos"
17:00	Cierre del primer día Actuación del Coro de la Facultad de Ciencias Exactas - UNLP

Cronograma de Actividades

Horario	Viernes 18 de octubre
9:00 - 10:00	<p style="text-align: center;"><u>Conferencia Plenaria</u> Dr. Gustavo T. Ruiz</p> <p style="text-align: center;">"Complejos tricarbonílicos de renio(I): propiedades fotoquímicas y aplicaciones"</p>
10:00 - 10:30	<p style="text-align: center;"><u>Orales</u></p> <p style="text-align: center;">Lic. Janetsi Y. Caro Ramírez</p> <p style="text-align: center;">"Estudio de actividad mimética peroxidasa y superóxido dismutasa de un nuevo complejo binuclear de cobre con acetil-L-carnitina"</p> <p style="text-align: center;">Lic. Patricia Quispe</p> <p style="text-align: center;">"Exploración de modos de unión del complejo vo-crisina e inhibidores clínicos a la quinasa de adhesión focal"</p>
10:30 - 11:00	<i>Café y Discusión de Pósters</i>
11:00 - 11:30	<p style="text-align: center;"><u>Conferencia Semiplenaria</u> Dra. Carolina Waiman</p> <p style="text-align: center;">"Compositos formados por sólidos inorgánicos y alginato para fotogeneración de EROs y detección de contaminantes"</p>
11:30 - 12:00	<p style="text-align: center;"><u>Orales</u></p> <p style="text-align: center;">Dr. Julián Rengifo</p> <p style="text-align: center;">"Materiales TiO₂ [001] y TiO₂ [001] [101]/oxifluoruro con alta actividad fotocatalítica sintetizados mediante tratamiento hidrotermal"</p> <p style="text-align: center;">Lic. Eliana Jios</p> <p style="text-align: center;">"Estudio y caracterización espectroscópica de una nueva β-aminoenona"</p>
14:00 - 15:00	<p style="text-align: center;"><u>Conferencia Plenaria</u> Dra. Juliana Palma</p> <p style="text-align: center;">"Paisajes de energía libre: donde los caminos de la química, la biofísica y la computación se cruzan"</p>

Cronograma de Actividades

15:00 - 15:30	<p>Orales</p> <p>Dra. Lucía M. Balsa</p> <p>"Nuevos complejos de cobre(II) y oxidovanadio(IV) con una base de schiffderivada de vitamina B6: mecanismo de acción y estudios de sinergia en modelos 2d y 3d de osteosarcoma"</p> <p>Romina Goenaga</p> <p>"Catalizadores metálicos soportados en materiales naturales. Preparación y potencial aplicación en remediación a través de procesos de oxidación avanzada"</p>
15:30 - 16:00	<i>Café y Discusión de Pósters</i>
16:00 - 16:30	<p>Conferencia Semiplenaria</p> <p>Dra. Valeria Palermo</p> <p>"Síntesis orgánica ecoeficiente mediante el uso de catalizadores sólidos"</p>
16:30 - 17:00	<p>Orales</p> <p>María Alejandra Guerrero Vanegas</p> <p>"Naturaleza química de nanocompuestos de plata sintetizados por ablaciónláser de pulsos ultracortos"</p> <p>Dr.Fabrizio Ragone</p> <p>"Caracterización fotofísica y evaluación de una sonda luminiscente para la detección de Sb(III)"</p>
17:00	Acto Clausura

CARTAS EN HOMENAJE AL Dr. Prof. ENRIQUE BARAN



Palabras de la Dra. Ana C. González Baró en memoria de quien fuera su padre científico, Prof. Dr. E. J. Baran, en el acto de apertura de las VI Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

He sido honrada con la invitación a participar, con unas palabras, en este homenaje a la memoria del querido Doctor Enrique José Baran.

Difícil, por no decir imposible, la tarea de resumir en unos minutos una trayectoria tan larga como fecunda. Una historia que comenzara por el año 1959, cuando inicia sus estudios de grado en la entonces Facultad de Química y Farmacia de nuestra Universidad, y que no ha finalizado, a pesar de su dolorosa partida, pues continúa en el legado a los innumerables discípulos y colaboradores que supo cosechar en su camino.

Científico brillante, infatigable, memorioso, metódico y ejecutivo, llega a desempeñarse como Investigador Superior de CONICET, Profesor Titular de Química Inorgánica y miembro de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, continuando activo como Emérito hasta su partida.

Pieza clave en el desarrollo de la Química Inorgánica y pionero de la Química Bioinorgánica en nuestro país, publicó el primer libro de esta disciplina en español, entre numerosas contribuciones internacionales en la materia.

En el transcurso de su carrera académica, científica y docente de grado y posgrado, se destaca su prolífica tarea en la formación de recursos humanos y su generosa disposición a cooperar con grupos emergentes de otras universidades, para impulsarlos o fortalecerlos. Asimismo, es de remarcar la participación en redes, proyectos, consorcios y cooperaciones, tanto en el ámbito local, como nacional e internacional.

Con más de 800 publicaciones entre artículos y *reviews* en revistas científicas, libros y capítulos; centenares de presentaciones en reuniones científicas y cuantiosas conferencias, es imposible enumerar la enorme cantidad de colaboradores con los que compartió sus tareas y sus saberes, distribuidos en buena parte del país y del planeta. Muchos de ellos se han hecho presentes, de una u otra manera, en esta oportunidad, para agradecerle y homenajearlo.

Fue merecedor de innumerables e importantes distinciones, como el premio Hans Schumacher de la Academia de Ciencias, el Premio KONEX de Platino para la personalidad más relevante en Fisicoquímica y Química Inorgánica o el Premio TWAS en Química, solo por mencionar algunos. Desempeñó también tareas de gestión y evaluación, tanto en ámbitos universitarios como en organismos científicos, incluyendo la dirección de nuestro CEQUINOR.

Dueño de una cultura admirable, que excedía la historia de la ciencia en general y la química en particular, era erudito conocedor de las artes plásticas y de la música clásica, verdadero amante de la ópera y, en un terreno menos intelectual, pero con igual pasión, fanático del fútbol y del Quilmes Atlético Club de sus amores.

La familia siempre fue una pieza fundamental en su vida y estuvo presente en sus conversaciones. Mencionaba con amor y orgullo a su esposa, hijas, yernos y nietos, de quienes recibíamos noticias, anécdotas y hasta fotos. Así también, siempre se interesaba por las familias de quienes lo rodeábamos.

En lo que respecta a mi persona, creo que el honor que se me ha otorgado en esta oportunidad puede deberse, tal vez, a que soy quien ostenta el "record de permanencia" a su lado. El entonces para mi Profesor Baran, me invitó a colaborar allá por marzo del 1981, al finalizar el examen final de Química Inorgánica, y estuve haciéndolo ininterrumpidamente hasta abril de este año, en la corrección de unas figuras para una publicación. Tal vez así se comprenda la enorme emoción que me invade en estos momentos.



VI Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2024

La partida de este mundo encontró al Profesor Doctor Enrique Baran en su ley, trabajando en un nuevo manuscrito, actualmente en prensa en New Journal of Chemistry, y a mí, sexagenaria y jubilada, me dejó una mezcla de sentimientos de gratitud y orfandad. Fue mi profesor, mi director, mi maestro, mi “Jefe”, como comencé a llamarlo, una vez que los años me permitieron cierto grado de confianza, esa que le otorgan los grandes maestros a sus discípulos. Aprendí de él mucho más que química y le estaré eternamente agradecida. Le debo, entre muchas cosas, el diminutivo “Anita” que se transformó en mi seudónimo académico y que conservo a pesar de los 43 años que pasaron desde el 81.

Lamentablemente, el contexto de la pandemia y los problemas de salud que lo aquejaron hacia el final, impidieron que nos volviéramos a encontrar personalmente, desde aquel día en marzo del 2020, en el CEQUINOR.

Imagino que, como para mí, para muchos es muy triste despedirlo y muy difícil imaginar su ausencia física. *Yo prefiero creer que coordinaremos un futuro encuentro, para dar un paseo por los campos cristalinos a bordo de la carroza de Vanidís. Le aseguro Jefe querido que, mientras tanto, lo vamos a extrañar.*

Semblanzas del Prof. Dr. Enrique J. Baran, por Cristina Apella

Lo primero que vino a mi memoria, en el momento que recibí la solicitud de escribir sobre mi padre científico, fue cuando me invitó a ver “Aída”, día desde el cual me deleita la ópera.

El camino que transitó junto a él fue muy largo. Lo inicié siendo su alumna en Química Inorgánica (asignatura denominada “cuco”) de la Licenciatura y Doctorado en Cs. Bioquímicas-Facultad de Cs. Exactas de la UNLP, y docente de la misma. Tuve el honor no sólo de ser su primera tesista, sino de acompañarlo en el área de la Química Bioinorgánica, en la cual fue pionero en el país.

Aún lo recuerdo con guardapolvo blanco, tiza y pizarrón, en sus clases teóricas (en el Aula Magna de la Facultad) dictadas con pasión e inmejorable didáctica. Así, nos permitió comprender lo fascinante de la Química Bioinorgánica. La atracción de los alumnos por esta rama interdisciplinar de la Química lo estimularon a redactar en 1984 una monografía muy consultada, que llevó a su nueva edición en 1985 y 1989. La misma, en 1995, se plasmó en el libro Química Bioinorgánica que se erigió como el primero en esta especialidad en español para la instrucción del nivel universitario, logrando una destacada divulgación en los países hispanos y latinoamericanos.

Si bien era muy exigente como Profesor, no actuaba injustamente a pesar de los ocurrentes comentarios de *Inorganicón*, publicación privada de la cátedra de Química Inorgánica (editor: Pedro Morando; dibujante: Víctor Romanowski). Cesión desinteresada del editor.

Cuando yo rendí, estuvo ausente en la mesa de examen pues, como en tantas otras ocasiones, estaba realizando actividades de investigación en Alemania. En ese momento, bajo la supervisión del Prof. Müller, en el Instituto de Química-Universidad de Dortmund. En esta oportunidad, *Inorganicón* lo personificó con su expresión patente de amor por la ópera.

Desde el principio me formó como docente, junto a varios más, y fui un elemento de la *Tabla de Inorgaleeff*. Tuve el privilegio de continuar mis estudios de posgrado a su lado. Fue un excelente MAESTRO que me transmitió su pasión por las investigaciones vinculadas con sistemas inorgánicos de interés biológico. Además, me contagió su incansable ritmo de trabajo: “*experimentos que finalizaba se debían publicar inmediatamente*”. ¡Tal es así que, de mi trabajo de tesis doctoral, surgieron 15 artículos! ¡Registra más de 650 publicaciones sin contar las que estaba redactando, previo a su partida, con el apasionamiento de un becario de más de ocho décadas de edad! Siempre nos repetía que en todo evento científico se debía presentar una comunicación. Asistí al primer congreso, con sólo tres meses de becaria, y me llevé la gran sorpresa de conocer a su querido papá que en esa oportunidad lo acompañó.

No todo era ciencia rigurosa. En los intervalos de descanso, compartíamos el cafecito hecho por Alvaríño o Genchi, a media mañana y a la tarde temprano, pues no podía perder el tren a Bernal de las 17:00 h para regresar a casa donde lo esperaban su esposa Claudia y sus dos hijas Gabriela y Verónica.

Y por supuesto reuniones por hechos muy importantes que acontecieron en la cátedra y sociales de todo tipo. Entre ellos: Final del curso de posgrado dictado por Kazuo Nakamoto a quien sólo lo conocíamos por la lectura de su difícil libro. Numerosos y famosos asados de Aymo en City Bell donde festejábamos todo tipo de acontecimiento. Celebrábamos cada vez que podíamos como aquella vez, las XV Sesiones Químicas Argentinas en Horco Molle-Tucumán, en la casa de M. García Posse. Donde una vez más, Enrique puso en evidencia su amor por el fútbol y su pasión por “Quilmes Atlético Club”, y los químicos inorgánicos posaron para la posteridad.

Enumerar brevemente todos sus logros, premios, colaboraciones internacionales y alcances de su trayectoria docente y científica, sería imposible. En lugar de ello estas palabras buscan recordarlo por su apoyo incondicional y la forma en que influyó en mi vida, sin lo cual yo sería diferente. Circunstancias de la vida, como la orientación que di a mi carrera y la distancia, hicieron que, últimamente, nos viéramos menos de lo que hubiésemos querido, pero ello no disminuyó el profundo cariño que nos teníamos.

Querido Enrique, mi más profundo agradecimiento por todo lo que me has brindado.

Semblanzas del Prof. Dr. Enrique J. Baran, por Miguel A. Blesa

El Dr. Enrique José Baran era Académico de ANCEFN desde 1997, y siguió activo como Académico Emérito hasta el día de su partida. Su labor en la Academia fue incansable. Algún colega describió que estaba siempre dispuesto a encargarse de los temas que otros esquivaban. Publicó varios libros en la Academia: *Metaloenzimas en plantas*, *Los Premios Nobel de Química* y *El impacto de la Química Actual* (este en colaboración con Roberto Fernández Prini). Además, colaboró en el libro *Albert Einstein*, en el que tradujo cuatro artículos del original alemán. Fue Secretario General por lo menos cuatro períodos, y Jefe de la Sección Ciencias. Químicas, de la Tierra y Biológicas durante muchos años.

El Académico Baran comenzó su carrera como Licenciado y Doctor en Química (Orientación Fisicoquímica y Química Nuclear) por la Facultad de Química y Farmacia (después Facultad de Ciencias Exactas) de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Allí lo conocí, en la cola para inscribirnos en el Curso de Ingreso, en enero de 1959, cuando él debía tener 17-18 años y yo 16. Después tuvimos una suerte de vidas paralelas, ya que ambos fuimos los primeros en sumarnos a la Cátedra de Química Inorgánica, desde la cual Pedro J. Aymonino comenzaba a revolucionar la Facultad. Fuimos ayudantes alumnos, diplomados y Jefes de Trabajos Prácticos (con solo el título intermedio de Químicos), y los primeros alumnos de doctorado con Lelio Varetti. Por allí pasaron, y nos sufrieron otros académicos como Miguel Laborde y Roberto Williams. Alguna vez bromeaba con él diciendo que entre los dos habíamos realizado 15 meses de servicio militar obligatorio (*colimba*): yo, 15 días en Salta, y él 14 meses y medio en Covunco Centro, Neuquén, donde les enseñaba química a los soldados y suboficiales.

Ya desde su doctorado demostró su creatividad e independencia: eligió una línea completamente nueva tanto para él como para su director: síntesis y estudios estructurales de sales de oxoaniones de metales de transición. En esa época las herramientas de dilucidación estructural para esos sistemas eran la difracción de rayos X de polvos y, especialmente, la espectroscopía vibracional. Fue el primero en completar exitosamente su tesis en la naciente Cátedra de Química Inorgánica, y siguió allí en sus diversas etapas, que desembocaron en el CEQUINOR. Dirigió esa institución entre 2001 y 2006 y el día de su muerte lo encontró todavía activo en la escritura de trabajos sobre su pasión, la Química Inorgánica y su mezcla con la Biología, la Química Bioinorgánica. Sobre esta última disciplina escribió un libro de texto, el primero en español, que publicó McGraw-Hill en 1995. Sus tareas de investigación se centraron especialmente en la bioquímica del vanadio.

Fue un científico infatigable: publicó más de 600 artículos originales y formó muchísimos discípulos en La Plata, San Luis, Tucumán, Olavarría, Bahía Blanca, Río Gallegos, etc. Hasta el año 2013 contabilicé que había dirigido 15 Tesis Doctorales.

Fue Investigador Superior del CONICET, Profesor Titular de Química Inorgánica, Profesor Emérito de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Por supuesto fue también galardonado con diversos premios, como el premio *Hans Schumacher* de ANCEFN en 1993, el Premio de Platino de la Fundación KONEX para la personalidad más relevante en Fisicoquímica y Química Inorgánica en 1993, el Premio TWAS en Química en 1996, y el Premio Cincuentenario de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (AAPC) en 1997, para mencionar solo algunos.

En el plano internacional, sus raíces austriacas y su profundo dominio del alemán lo llevaron a establecer fructíferas colaboraciones con grupos alemanes, en especial con el Prof. Achim Müller en Göttingen. Pero también estableció colaboraciones con grupos de Francia, Suecia, Japón, Italia, España, Uruguay, Taiwán, Austria, Brasil y Turquía.

No puedo dejar de mencionar su pasión por la música. Alguna vez me contó que, en los intervalos de la representación de una de las óperas de la tetralogía de Richard Wagner *El anillo de*

VI Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2024

los nibelungos se abrazaba llorando con su padre. En su reseña, publicada en el número 1 del volumen

1 de la revista homónima de AAPC, describe que después amplió sus horizontes musicales y se interesó por el barroco italiano, la música dodecafónica, y la historia y la estética del arte.

Unos días antes de su partida me había prometido intentar escribir algo para la nueva sección de la revista, que se llama *Todavía contamos*.

Lo vamos a extrañar.

Semblanza del Prof. Dr. Enrique J. Baran, por Lía Botto

Nos ha dejado el Prof. Dr ENRIQUE BARAN, Científico y Académico destacado, cuya genialidad intelectual se combinó con una excepcional calidad humana. Con una mente inquisitiva y una inagotable pasión por la investigación, dedicó su vida a explorar los misterios de la Ciencia, experimentando hasta el último minuto de su vida, escribiendo papers, reviews y libros, o en su laboratorio descubriendo y profundizando los enigmas de la Química Inorgánica, dejando una huella imborrable en su campo y en el corazón de colegas, estudiantes, discípulos, colaboradores y amigos.

En el laboratorio su capacidad para incursionar en temas complejos ha sido asombrosa, explorando áreas innovadoras de la Química, como se ve reflejado en su extenso CV, el que se destaca por una producción científica pocas veces vista. Su trabajo ha tenido reconocimiento mundial, interaccionando con distinguidos científicos de muchas universidades del mundo.

En el aula, un Maestro ejemplar. Se distinguió por sus brillantes condiciones académicas, dejando una valiosa proyección de la Química Inorgánica en muchas generaciones de estudiantes. Su dedicación y su compromiso con la enseñanza despertaron el interés por explorar los rincones más profundos de la Tabla Periódica. Extendió su saber desempeñándose como docente en las más prestigiosas universidades de América y Europa.

Es imposible hacer referencia a todas las cualidades que destacaron la labor de Enrique, tanto en el ámbito científico como por su compromiso con la excelencia académica. Sin embargo, su verdadero legado radica en su capacidad para inspirar y motivar a quienes hemos tenido la fortuna de conocerlo, compartiendo sus conocimientos y su experiencia, que siempre brindó con generosidad y humildad. Humanamente se caracterizó por su calidez y empatía, escuchando, aconsejando y motivando, siempre entusiasta y dispuesto a ofrecer su amistad con una permanente sonrisa y una palabra de aliento.

Recordaré a Enrique, no sólo como el científico excepcional que supo ser sino también por haber sido un ser humano extraordinario y un amigo entrañable con quien compartiera laboratorio, investigación, docencia y amistad por más de 50 años.

Su ausencia duele y personalmente me genera una infinita tristeza, pero su memoria vivirá por siempre en mi corazón.

Homenaje al Prof. Dr. E.J. Baran, por la Dra. Susana Beatriz Etcheverry

A lo largo de su frondosa y excelente trayectoria académica fue un DOCENTE e INVESTIGADOR que honró estas dos hermosas actividades tan ligadas entre sí.

Fue un baluarte inestimable y generoso para el desarrollo de la vida académica de numerosos estudiantes, tesisas, jóvenes investigadores y hasta colegas tanto de la Química Inorgánica como de otras ramas de la Ciencia tales como Física, Biología, Bioquímica, Medio Ambiente, entre otras.

Su gran interés interdisciplinario lo llevó a establecer e impulsar el desarrollo de la Química Bioinorgánica en nuestro país y en otros países de Latinoamérica. Fue un referente nacional e internacional en Química Inorgánica y Bioinorgánica.

Galardonado con numerosos premios y distinciones, obtuvo importantes subsidios de organismos científicos nacionales e internacionales que permitieron impulsar sus proyectos y su grupo de investigación, trabajando con numerosos compuestos y complejos de una gran variedad de elementos de la tabla periódica. Fue además muy generoso en el apoyo brindado a otros grupos incipientes de investigación e incluso a tesisas de otros países donde les resultaba muy difícil o imposible contar con cosas tan básicas como papel para imprimir la tesis doctoral. Este extraordinario trabajo creativo y de enorme interés por el desarrollo científico culminó con el logro de la máxima categoría docente de Profesor Titular de Dedicación Exclusiva y la máxima categoría de Investigador Superior del CONICET. Posteriormente fue designado Profesor Emérito por el Consejo Superior de la UNLP.

Es preciso destacar el hecho de que su amor por la ciencia no decayó con el tiempo ni con las adversas condiciones de salud que lo afectaron en sus últimos años de vida. Además, Enrique fue una persona muy culta, amante de la música clásica, que a veces interpretaba al piano. Fue también un gran conocedor de historia argentina y europea, con cuyos relatos y anécdotas amenizaba los *coffee breaks* de las mañanas. Finalmente, recuerdo la faceta auténticamente popular de su entusiasmo por el fútbol, especialmente cuando triunfaba su querido Quilmes Atlético Club, decano del fútbol argentino.

Hoy en estas VI Jornadas de Química Inorgánica, el CEQUINOR quiere rendirte homenaje, en especial todos los *baránidos*, orgullosos de tan digno "Jefe".

En lo que a mí respecta, me despido con gran añoranza, "Agur entrañable Amigo".

Recuerdo Homenaje al Prof. Dr. E.J. Baran, por las Dras. Dinorah Gambino y María H. Torre (Univ. de la República, Montevideo, Uruguay)

El Profesor Enrique Baran fue un gran referente de la Química Inorgánica y Bioinorgánica para la Facultad de Química (Udelar, Montevideo, Uruguay). Interactuó con investigadores de nuestra Facultad por más de 30 años, impulsando varias líneas de investigación, colaborando con la enseñanza de grado y posgrado, siendo evaluador en varios llamados concursables y apoyando en la realización de varios eventos académicos. Sus aportes científicos fueron invalorable y han dejado una huella marcada en los que nos formamos con él y en los jóvenes que nos suceden.

En la ceremonia de los 30 años del PEDECIBA (Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas, Uruguay 2016), se tuvo la oportunidad de realizarle un merecido homenaje, expresando la gratitud de toda nuestra comunidad. También, se le realizó un reconocimiento en el congreso Metal Ions in Biology and Medicine (Uruguay 2013), por sus aportes en la región.

Lo recordamos como un orientador de nuestros estudios de Doctorado en Química generoso, colaborador, accesible, quien trabajó con nosotros hombro con hombro en las diferentes temáticas. Posteriormente, fue un referente académico para nuestros grupos, apoyándonos siempre cuando acudíamos a él.

Querido por todos los que lo conocimos y tuvimos oportunidad de compartir durante todos esos años un trabajo conjunto, lo despedimos con cariño.

¡Lo vamos a extrañar como científico y como un ser humano muy querido!!

Homenaje al querido Prof. Dr. Enrique J. Baran, desde Río Gallegos, Provincia de Santa Cruz, de parte de quienes fuimos sus discípulos.

Daniel Palacios, María Concepción D' Antonio, María Marta Torres, Alejandra Wladimirsky

El vínculo de Enrique Baran con la ciencia en Santa Cruz comenzó en 2004, cuando asumió como director de un proyecto de investigación en la Universidad Nacional de la Patagonia Austral y en la Facultad Regional Santa Cruz de la UTN, las dos universidades de Río Gallegos. Fue el primer proyecto radicado en la Facultad Regional Santa Cruz de la UTN, en convenio con la UNPA que, aunque tenía radicados otros proyectos en el área ninguno era en el campo de la Química Inorgánica.

El grupo de investigación de Oxalatos Metálicos se consolidó como equipo bajo su conducción, aprendió de la rigurosidad científica a su lado, y acumuló una gran cantidad de publicaciones en revistas científicas y participación en Congresos de Química y Congresos de Fisicoquímica y Química Inorgánica durante más de 20 años.

Enrique siempre se mostró dispuesto a colaborar de manera incondicional y desinteresada con cada uno de los investigadores, y su generosidad se prodigó en otras actividades como talleres y charlas a los alumnos, cursos de posgrado para docentes e investigadores y reuniones de trabajo con sus colaboradores sureños, multiplicando su influencia y delineando su figura de liderazgo dentro de nuestro campo.

Nos transmitió su pasión por la docencia y la investigación, lo recordaremos por su excelencia académica y sobre todo como un ser humano excepcional.

INORGÁNICOS DE SAN LUIS PRESENTES EN ESTE HOMENAJE A QUIEN FUESE NUESTRO AMIGO Y COLABORADOR SIEMPRE.

En este homenaje al querido Dr. Enrique Baran nos pareció oportuno estar presentes con el recuerdo de su compromiso con la labor científica y académica, la que extendió a varios centros científicos del país, entre ellos el nuestro, con sus aportes en Química Inorgánica y Bioinorgánica.

Su valiosísimo aporte en la formación de nuevos investigadores se reflejó en la consolidación del grupo de químicos inorgánicos de San Luis, por lo que le estamos enormemente agradecidos y guardamos un muy cálido recuerdo.

Octubre 2024



Dr. E.J. Baran, Dra. G. Narda, Dr. José "Chacho" Pedregosa. Año 1985



Recuerdo Homenaje al Prof. Dr. Enrique J. Baran, por Silvia Manca

La trayectoria científica y académica del Dr. Enrique Baran es ampliamente conocida a nivel internacional y destacados miembros de las comunidades científicas del mundo, sin duda, podrán rendir un homenaje a tan destacado miembro de esta comunidad.

Decidí como una de sus discípulas rendirle un homenaje no al científico, sino al MAESTRO que me acogió en su grupo y de quien aprendí tanto, no solo de química sino también de como llevar a cabo una investigación científica de calidad, con criterio y responsabilidad. De él aprendí la disciplina y el rigor científico y a ponerle pasión a las cosas que uno elige hacer en su vida.

En todo el tiempo que trabajé a su lado disfruté mucho a esta persona generosa y humilde. Generosa porque no se privó de nada para enseñar a sus discípulos, compartía con nosotros no sólo sus conocimientos en el campo de la química, también nos enseñó de ópera (Wagner en particular), algo que él amaba mucho, y de football, cuando compartía sus alegrías y sus enojos sobre la actuación futbolística de su querido Quilmes Atlético Club, al cual seguía. Humilde, porque a menos que uno accediera a su CV, nunca sabría lo grande que era en el campo de la química, ya que no era de hablar de sus logros académicos, pero sí era muy afecto a compartir sus anécdotas vividas en estadios en Alemania, Austria, o en algún evento científico a los cuales concurría.

Soy muy afortunada de haberlo conocido y estoy enormemente agradecida por haberme aceptado como discípula. Todo lo que aprendí en lo referente a la química de sólidos y la Bioinorgánica, se lo debo a él. También agradezco sus enseñanzas de vida.

Siempre vivirá en mis recuerdos con esa sonrisa amplia y su entusiasmo contagioso en todas las actividades que desarrollaba.

Hasta siempre querido Dr. Baran, o simplemente "Enrique". Gracias por todo.

Recuerdo Homenaje al Prof. Dr. E.J. Baran, por Beatriz Parajón Costa

Me incorporé a trabajar con el Dr. Baran en el año 1994, ya como investigadora asistente del CONICET, pasando a integrar “el grupo de los baránidos”. Desde el primer momento lo admiré por su capacidad intelectual multifacética, por su pasión por la investigación y el conocimiento, así como por su claridad y naturalidad al transmitir saberes, propios de un docente nato.

Más allá de su inherente genialidad, de sus innumerables logros académicos, de los múltiples reconocimientos cosechados como premio a su labor multidisciplinaria, incansable y apasionada, que todos conocemos, lo recordaré como mi “Maestro y Padre Científico” más querido, aquel que confió en mí, valoró mis capacidades, ofreciéndome siempre un lugar y una oportunidad para crecer. Lo recordaré por su humildad, propia de aquellos que son verdaderamente grandes, una característica de su personalidad que siempre valoré. Lo recordaré por su rigurosidad, entendiendo que nunca exigió más de lo que daba.

Extrañaré a ese “Ser querido”, que además de todo lo que profesionalmente me ofreció, me brindó enseñanzas de vida, me ayudó con su consejo certero en innumerables momentos, siempre dispuesto a escuchar y a ofrecerme su opinión, me reconfortó con palabras de aliento, que no olvidaré, ante la pérdida irreparable de mi hermano y de mi madre. Lo recordaré siempre, por tantas cosas... algunas pequeñas, pero no por ello menos significativas.

Me queda en el alma la tranquilidad de saber que hasta los últimos días de su vida estuvimos en contacto, sintiendo el afecto del uno hacia el otro. Me queda la tristeza enorme de no haberlo vuelto a ver desde la pandemia, luego de la cual, los altibajos de su salud le impidieron regresar a CEQUINOR.

Hasta siempre respetado Dr. Baran, hasta siempre querido Jefe. Conservo su recuerdo y el privilegio de haberlo conocido. Sus enseñanzas y su ejemplo permanecerán en mí. Espero volver a verlo...

Con el afecto de siempre, Bea.

Tributo a Enrique J. Baran, por Oscar Enrique Piro Cuatro décadas de cristal-fisicoquímica estructural

Departamento de Física, Fac. Cs. Exactas, UNLP e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata).

A inicios de 1970 fue creado en el Instituto de Física de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) el primer laboratorio de cristalografía estructural por difracción de rayos-X. Liderado por Eduardo E. Castellano y en colaboración con químicos orgánicos locales, se determinaron en 1972 las primeras estructuras moleculares, enteramente medidas, resueltas y refinadas en el laboratorio platense. Sin embargo, el mayor interés en el conocimiento de la estructura cristalina y molecular de sólidos surgiría del campo de la química de coordinación, a través del visionario Prof. Pedro J. Aymonino. Discípulo de Hans Schumacher (químico alemán-argentino, 1904-1985), considerado uno de los padres de la fisicoquímica argentina, Aymonino es una figura distinguida de la química inorgánica del país.

Poco después, en 1980, Enrique J. Baran, doctorado bajo la supervisión de Aymonino y formado como él en los rigores de la fisicoquímica inorgánica con profundas raíces en la excelencia académica alemana, accede a la fascinación de poder visualizar la estructura cristalina y molecular de sólidos mediante difracción de rayos-X. Este sería el comienzo de una fructífera colaboración científica sobre síntesis, estructura molecular y propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de una amplia variedad de materiales, incluyendo fluorapatitas sustituidas, edulcorantes sintéticos y sus complejos con metales, suplementos de metales esenciales, potenciales fármacos de litio, complejos de cobre, de zinc y de vanadio, minerales orgánicos, etc.

Dicha colaboración se extendió hasta estos últimos años y ha dado lugar a una sesentena de trabajos publicados. De entre ellos, me permito mencionar dos de factura reciente, originados en el notable 'olfato científico' de Baran para identificar problemas relevantes de cristal-fisicoquímica y mineralogía no resueltos. Uno de ellos se refiere a la remoción de incertezas estructurales de larga data sobre un complejo icónico de la química de coordinación, esto es $\text{NaMg}[\text{Cr}(\text{oxalato})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Piro *et al.*, *J.Coord.Chem.* **68**, 2015, 3776-3787). El otro se basa en la estrategia de síntesis de minerales que permite la obtención de monocristales con un grado de pureza (normalmente inalcanzable por las vetas naturales) adecuado para un trabajo estructural detallado por difracción de rayos-X. De esta manera, y luego de, respectivamente, 60 y 50 años desde su descubrimiento en la cuenca del Río Lena de Siberia, Rusia, hemos desvelado ante los ojos de los científicos la belleza estructural de la stepanovita y la zhemchuzhnikovita y el rol fundamental que juegan las aguas y sus puentes de hidrógeno en las propiedades de estos minerales (Piro *et al.*, *Phys.Chem.Mineral.* **43**, 2016, 287-300).

También realizamos en colaboración estudios estructurales y espectroscópicos en el análogo sintético del mineral novgorodovaita, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y en la sal sintética relacionada $\text{Ca}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, un interesante cristal triclinico mellizo (twin) perfecto con una estructura de capas que da lugar a curiosas propiedades físicas (Piro *et al.*, *Phys.Chem.Mineral.* **43**, 2018, 287-300). Como el cristal pentahidratado se obtiene bajo las mismas condiciones preparativas que el análogo sintético de la novgorodovaita, sugerimos que $\text{Ca}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ podría ser el análogo sintético de un mineral aún no descubierto. Como una contribución a la cristal-química de minerales orgánicos escribimos un artículo de revisión sobre estos sistemas (Piro & Baran, *Crystallogr.Rev.* **24**:3, 2018, 149-1750).

Prof. Baran es un referente mundial de cristal-fisicoquímica de materiales inorgánicos, bio-inorgánicos y mineralógicos. Ha publicado más de 600 artículos científicos en revistas indexadas y es autor del primer libro en castellano sobre bio-inorgánica, partición de la química de la que es pionero en Argentina y la región rioplatense. Su remarcable actividad profesional lo ubica en la primera docena de los científicos más productivos en toda la historia de la UNLP. También en la universidad desarrolló una intensa actividad docente de grado y posgrado y de formación de recursos humanos a través de la dirección de múltiples tesis doctorales.

VI Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino

Ciudad de La Plata, 17 y 18 de octubre de 2024

Su reciente deceso es una pérdida irreparable para sus seres queridos, amigos, colegas y colaboradores y también para la comunidad científica nacional e internacional. Enrique permanecerá por siempre en nuestros mejores recuerdos.

Recuerdo Homenaje al Prof. Dr. E.J. Baran, por la Dra. Diana Roncaglia

En este homenaje recordamos la partida de un gran docente y prolífico investigador.

Yo elijo despedirlo con el mismo cariño que siempre me demostró en estos 46 años. Sólo nos quedó pendiente tomar un café en Bernal.

A modo de despedida, en el idioma de sus ancestros.

DIE LEISE WOLKE

Eine schmale, weiße
Eine sanfte, leise
Wolke weht im Blauen hin.
Senke deinen Blick und fühle
Selig sie mit weißer Kühle
Dir durch blaue Träume ziehn.

Hermann Hesse, 1900

LA NUBE SILENCIOSA

Suave, silenciosa,
angosta, blanquecina,
Una nube se extiende en el azul.
Inclina tu mirada y siente
cómo te lleva con ternura blanca
entre sueños azules.

Traducción Jenaro Talens, 1976

Expresiones de los integrantes de la red Cyted, Red Iberoamericana de Investigación y Desarrollo de Fármacos Basados en Compuestos Metálicos, luego de haber recibido la noticia del fallecimiento del Prof. Dr. Enrique J. Baran, integrante de dicha red.

Lena Ruiz Azuara (UNAM, México):

Que triste noticia, siempre siguió activo, ha sido un gran ejemplo y pionero de la Química Bioinorgánica en Latinoamérica. Mis más sinceras condolencias a su familia y amigos, QEPD.

Alzir Azevedo Batista (UFSCAR, SP, Brasil)

Sem duvida perdemos nos e a quimica. Deixa saudades para nos e para a ciência, mas fica a lembrança de uma grande pessoa e um grande cientista.

Maribel Navarro (IVIC, Venezuela)

Realmente triste, el Prof. Baran fue un excelente científico y un amigo muy especial. Mis condolencias para su familia y amigos. QEPD.

María Virtudes Moreno Martínez (Universitat Barcelona, España)

Es realmente una triste noticia; me uno a todos en este reconocimiento y admiración a este gran científico, gran hombre, maestro verdadero, que nos ha dejado. Que descanse en la paz.

João Pessoa (Universidade de Lisboa, Portugal)

O Enrique Baran era uma pessoa muito cordial e sensível. Teve uma carreira notável com grande contribuição na Química Bioinorgânica. Fico triste com essa notícia pois tinha muita simpatia por ele.

Maria H. Torre (Facultad de Química, Udelar, Uruguay)

Estamos muy tristes por el fallecimiento del Dr. Baran.

Fue un referente para nuestro grupo y por sobre todas las cosas una excelente persona, muy generoso y siempre dispuesto a dar una mano. Lamentamos muchísimo su fallecimiento.

Dinorah Gambino (Facultad de Química, Udelar, Uruguay)

Recordamos con mucho cariño a nuestro querido amigo, profesor y compañero de CYTED, Enrique Baran por todo lo compartido durante muchos años.

Recuerdo Homenaje al Prof. Dr. E.J. Baran, por la Dra. Gloria Tobón, de la Universidad de Antioquia- Medellín, Colombia

Yo estuve en el CEQUINOR hasta el otoño de 1999 y, gracias a que no fui testigo de cómo lo golpeó el tiempo en los más de 20 años que llevo ausente, conservo en la memoria el color del mármol, la escalera, los olores, sonidos, la ubicación de cada objeto cotidiano que hizo parte de mi historia en el CEQUINOR. Detrás de cada recuerdo hay rostros, voces, un ir y venir de ideas y emociones. *Y aquí aparece el hombre que me formó durante el doctorado*, traté de sacar una sola anécdota, pero son tantas, basta con decir que yo con mi “español colombiano” distinto del “castellano argentino”, hablaba con palabras como las siguientes:

En colombiano estar mamado es estar cansado, no borracho. Sacar la mano es desistir; colgar los guayos es estar a punto de morir; una cachucha es una gorra con visera, un yeyo es un infarto y un patatús es casi como estirar la pata, es decir morir; coger es tomar; un tinto es un café oscuro no un vino; sacar la piedra es igual que estar bejuco o sea enojado; la cocorota es la cabeza y cuando a uno lo coge la pálida está enguayabado es decir, con resaca; una persona amable es querida; la pena no es estar afligido sino avergonzado; el mono Jaramillo es el sol y mono quiere decir rubio.

Dicho esto, quiero que sepan que cuando el Doctor me asignó el puesto del rincón en la pared y me dijo: sentate aquí donde se sentaba una becaria anterior. Estuvo aquí-sólo tres meses, ¿sabés?

-¿Y fue a otra parte doctor?

-Si, a su casa, no se adaptó. Dio media vuelta y salió.

A mí me dio un patatús, casi un yeyo... pensé, ¡aquí no sobrevivo!

Sin embargo y pese a que las chicas me decían: “ese olor a naranja al medio día solo será por 6 meses, luego te pasa a otro lado”, nunca me cambió de sitio y con él compartíamos, junto con mi esposo, muchas charlas entre el sanguchito, el jugo y la naranja o mandarina del medio día. En esas charlas dije muchas cosas que su decoro y buenas maneras le permitieron tolerar, cuento algunas que ahora suenan divertidas, pero en su momento me “apenaron” (cuando supe el significado argentino):

Le dije al doctor: Dr. Baran, acabo de coger el paper que estaba sobre su escritorio (y no se embejucó), llegamos a charlar sobre la concha acústica del teatro Colon y su diferencia con la del metropolitano de Medellín, en mi primer verano en Argentina llegué al laboratorio y le dije que venía con cachucha porque el mono jaramillo estaba muy fuerte, y aunque alguna vez pensé en sacar la mano el Dr., que era muy querido, me dio ánimo, llegamos a tomar tinto (del que no da guayabo) y aunque yo decía tanta palabra rara no le saqué la piedra.

Me siento orgullosa por haber hecho parte de la historia del CEQUINOR.

Agradezco al Dr. Baran sus enseñanzas académicas y de vida, ahora que han pasado tantos años aún recuerdo cuando me dijo que compró un auto “rojo lucifer” y nos sacó a dar una vueltita... *pareciera algo insignificante, pero esa tarde yo me sentí devuelta a mi infancia, viajando en el asiento de atrás con mi esposo, conociendo las afueras de Bernal con un “hombre sabio” que conducía un nuevo coche rojo y que en ese tiempo marcó el rumbo de mi vida.*

Gracias Dr. Baran.



RESÚMENES DE CONFERENCIAS PLENARIAS



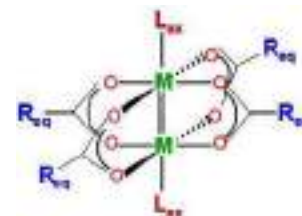
NUCLEARIDAD, MAGNETISMO, CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y MESOMORFISMO DE COMPLEJOS DE ARQUITECTURA TRIBLOQUE BASADOS EN CARBOXILATOS DERIVATIZADOS

Fabio D. Cukiernik

INQUIMAE/CONICET-UBA y DQIAQF/FCEN-UBA – Pab. II – Cdad Universitaria – Nuñez - CABA

Correo electrónico de contacto: fabio.cukiernik.inorganica@gmail.com

Los materiales con arquitectura molecular multibloque permiten modular la estructura supramolecular así como generar propiedades físicas específicas resultantes de la combinación de ambas. Los carboxilatos bimetalicos de estructura *paddle-wheel* (figura) presentan interesantes características en ese contexto: estructuras electrónicas que dependen de la naturaleza del centro bimetalico, posibilidad de formar polimeros de coordinación a partir de los ligandos axiales, puntos de anclaje en los carboxilatos ecuatoriales para incorporar otros bloques o grupos funcionales.



El uso de alcoxibenzoatos en las posiciones ecuatoriales nos había permitido generar cristales líquidos (CL) columnares en los carboxilatos de $Ru_2(II,III)$ a través del “llenado eficaz del espacio intermolecular por vía intracolumnar” [1]; la extensión de tal estrategia a los análogos divalentes $Ru_2(II,II)$ permitió ahora obtener cables moleculares macroscópicamente orientables desde la fase CL columnar [2].

La combinación de diversos carboxilatos ecuatoriales voluminosos (portadores de cadenas alcoxi, cadenas alcaniloxy, cadenas oligooxietilénicas, trifenilenos funcionalizados, ácidos biliares de cadena larga) con centros bimetalicos $Cu_2(II,II)$, $Rh_2(II,II)$, $Ru_2(II,II)$ y $Ru_2(II,III)$ dio lugar a sistemas que, en algunos casos, presentaron capacidad organogelante, en otros interacciones magnéticas, pero, en su globalidad, un amplio comportamiento CL con fases de variadas estructurass.

El uso de alcoxibenzoatos, tanto en derivados de $Cu(II)$ como en magnetos de molécula única (SMM) basados en $Dy(III)/Co(III)$ [3], condujo además a la obtención de clusters de diversa nuclearidad.

Referencias

- [1] Chaia, Z.; Rusjan, M.; Castro, M. A.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Baggio, R.; Cukiernik, F. D. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4981 - 4991.
- [2] Rossi, L.; Huck-Iriart, C.; Giovanetti, L.; Antonel, P. S.; Marceca, E.; Cukiernik, F. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100766.
- [3] Bonnenfant, Ch.; Vadra, N.; Rouzières, M.; Clérac, R.; Cukiernik, F. D.; Alborés, P. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 2815-2825.

DISEÑO RACIONAL DE COMPUESTOS DE VANADIO COMO POTENCIALES AGENTES CONTRA PARÁSITOS TRIPANOSOMÁTIDOS

Dinorah Gambino

Área Química Inorgánica, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República, 11800
Montevideo, Uruguay

Correo electrónico de contacto: dgambino@fq.edu.uy

Las enfermedades causadas por parásitos tripanosomátidos son consideradas desatendidas u olvidadas por la OMS. Entre ellas, la enfermedad de Chagas (Tripanosomiasis Americana), producida por el protozooario *Trypanosoma cruzi*, constituye un grave problema sanitario en América Latina. Debido a la creciente corriente migratoria, la enfermedad ha comenzado a extenderse a otras regiones del mundo. La falta de una quimioterapia adecuada hace urgente el desarrollo de nuevos fármacos eficientes y no tóxicos. Aunque muchos compuestos orgánicos naturales y sintéticos han sido evaluados contra *T. cruzi*, solo unos pocos han ingresado en ensayos clínicos, pero sin éxito.

El desarrollo de compuestos multifuncionales basados en metales ha surgido como un enfoque prometedor en la búsqueda de una quimioterapia más efectiva para el tratamiento de esta enfermedad. En este sentido, nuestro grupo ha contribuido a demostrar que la hibridación de un centro metálico u organometálico y uno o más ligandos orgánicos bioactivos contra el parásito conduce, en muchos casos, a compuestos antiparasitarios con propiedades biológicas mejoradas en comparación con los ligandos libres y que afectan múltiples blancos parasitarios.[1,2]

En los últimos 20 años, nuestro grupo ha dedicado esfuerzos significativos al diseño racional de compuestos basados en vanadio como potenciales agentes antiproliferativos contra *T. cruzi*. [3-8] Diferentes familias de compuestos heterolépticos de oxidovanadio(IV) o (V) con ligandos bioactivos bidentados NN derivados de la 1,10-fenantrolina u ON derivados de la 8-hidroxiquinolina y diferentes coligandos tridentados semicarbazona, salicilaldimina o hidrazona mostraron resultados prometedores. En general, los resultados demostraron la importancia de la presencia y naturaleza del coligando tridentado. En esta presentación se compararán resultados obtenidos para las diferentes series de compuestos en cuanto a citotoxicidad en *T. cruzi*, selectividad hacia el parásito, estabilidad en solución, metalómica, blancos moleculares y efectos celulares, entre otros aspectos. Además, se discutirán los resultados obtenidos con una familia de compuestos multifuncionales heterolépticos de oxovanadio(IV) estructuralmente relacionados, $[V^{IV}O(L-H)(mpo)]$, que incluyen dos diferentes ligandos bidentados con actividad contra *T. cruzi*: un derivado de la 8-hidroxiquinolina (L) y el N-óxido de la 2-mercaptopiridina (mpo).[8]

Referencias

- [1] *Met. Ions Life Sci.* **2019**, 19, 331–357.
- [2] *J. Braz. Chem. Soc.* **2024**, 35, e-20240104.
- [3] Gambino, D. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2193.
- [4] Pessoa, J.C.; Etcheverry, S.; Gambino, D. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 301, 24.
- [5] Scalese, G.; Machado, I.; Fontana, C.; Risi, G.; Salinas, G.; Perez-Diaz, L.; Gambino, D. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2018**, 23, 1265.
- [6] Scalese, G.; Machado, I.; Salinas, G.; Pérez-Díaz, L.; Gambino, D. *Molecules* **2021**, 26, 5375.
- [7] Mosquillo, M. F.; Smircich, P.; Lima A.; Gehrke S. A.; Scalese G.; Machado, I.; Gambino, D.; Garat, B.; Pérez-Díaz, L. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2020**, <https://doi.org/10.1155/2020/1634270>.
- [8] Scalese, G.; Machado, I.; Salazar, F.; Coitiño, E.L.; Correia, I.; Pessoa, J.C.; Pérez-Díaz, L.; Gambino, D. *Front. Chem. Biol.* **2024**, 2, 1304571.

PAISAJES DE ENERGÍA LIBRE DE BIOMOLÉCULAS: DONDE SE CRUZAN LOS CAMINOS DE LA QUÍMICA, LA BIOFÍSICA Y LA COMPUTACIÓN

Juliana Palma

Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes, Argentina

Correo electrónico de contacto: juliana@ung.edu.ar

Los “paisajes” de energía libre (PEL) desempeñan un papel central en la caracterización del comportamiento de las biomoléculas en solución. Estos paisajes, nos muestran la energía libre del sistema como función de un conjunto reducido de coordenadas, las cuales deben ser seleccionadas cuidadosamente. A partir de esta información, es posible identificar las conformaciones más probables de la biomolécula, evaluar sus estabildades relativas, identificar los caminos más relevantes para las transiciones entre conformaciones y estimar las barreras de energía libre que deben superarse para que dichas transiciones tengan lugar.

Las simulaciones de dinámica molecular son la herramienta más utilizada para determinar los PELs de biomoléculas. Sin embargo, estas determinaciones son complejas y requieren un uso criterioso de los recursos computacionales disponibles. ¿Qué coordenadas deben utilizarse para construir un PEL? ¿Es posible obtenerlos a partir de simulaciones estándar o se necesitan técnicas especialmente diseñadas para ese fin? ¿Cómo podemos evaluar la convergencia y la consistencia de los resultados obtenidos? Y si no se puede determinar el PEL completo, ¿es posible aun extraer alguna información útil de las simulaciones?

En esta presentación, buscaremos responder a las preguntas recién planteadas mediante la discusión de diferentes ejemplos ilustrativos. Entre ellos, hemos incluido un par de reacciones catalizadas por enzimas [1,2], el mecanismo de discriminación de carga de un canal transmembrana [3] y el funcionamiento de un ARN no-codificante involucrado en la regulación post-transcripcional de la expresión génica [4]. Esta discusión nos llevará a revisar las relaciones entre probabilidad y energía libre, a introducir el análisis de componentes principales [5] como una herramienta de enorme utilidad para describir el espacio esencial de las biomoléculas, y a presentar el método de *Umbrella Sampling* [6], que, aunque no es el más novedoso, sigue siendo uno de los más confiables para la determinación de los PELs.

Referencias

- [1] Pierdominici-Sottile, G.; Palma, J.; Ferrelli, L.; P. Sobrado. *Protein Science*, **2024**, 33, e4935
- [2] Pierdominici-Sottile, G.; Palma, J.; Roitberg, A. E. *Proteins*, **2014**, 82, 424-435.
- [3] Racigh, V.; Pierdominici-Sottile, G.; Palma, J. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2021**, 125, 13385–13393
- [4] Ormazábal, A; Pierdominici-Sottile G.; Palma, J. *The Journal of Chemical Information and Modelling*, **2022**, 62, 6614-6627.
- [5] Palma, J; Pierdominici-Sottile, G. *ChemPhysChem*, **2023**, 24, e202200491.
- [6] kästner, J. *WIREs Computational Molecular Science*, **2011**, 1, 932-942.

COMPLEJOS TRICARBONÍLICOS DE RENIO(I): PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS Y APLICACIONES

Gustavo T. Ruiz

Grupo de Fotoquímica Inorgánica - *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP, CCT La Plata-CONICET)*, Diag. 113 y 64, Sucursal 4, C.C. 16, (B1906ZAA), La Plata (Argentina).

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

Los complejos que poseen el fragmento $fac\{-Re^I(CO)_3\}$ han mostrado, en general, numerosas ventajas sobre otros complejos de metales de transición en relación a su estabilidad térmica y fotoquímica y por un comportamiento redox excepcionalmente variado en su estado fundamental y excitado, entre otros.

Como consecuencia de ello, complejos tricarbonílicos de $Re(I)$ se han aplicado en amplias áreas de investigación como estudio de transferencia de electrones, conversión de energía solar y catálisis, como sensores luminiscentes, materiales moleculares para óptica no lineal y conmutación óptica, y como reactivos de marcado biológico y sondas no covalentes para biomoléculas y iones. Además, estos compuestos de coordinación con ligandos piridínicos, poseen estados excitados accesibles como transferencia de carga metal al ligando (MLCT), transferencia de carga metal-ligando al ligando (MLLCT), transferencia de carga ligando a ligando (LLCT) y/o intraligando (IL) que son generalmente de vida larga y presentan luminiscencia a temperatura ambiente. Estas características han dado lugar a una vasta cantidad de trabajos con el objetivo de investigar los procesos fotofísicos en los cuales estos estados excitados están involucrados, así como su reactividad redox.

En el campo biomédico, si bien el par de radionúclidos $^{186/188}Re$ ya se usan en clínica para radioterapia, complejos de $Re(I)$ han sido propuestos recientemente también como antimicrobianos y agentes anticancerígenos novedosos y bastante eficaces. En particular, en relación a las propiedades fotofísicas particulares que poseen, se han propuestos como agentes prometedores en nuevas terapias alternativas como terapia fotodinámica (PDT) o quimioterapia fotoactivada (PACT) debido a su habilidad de generar oxígeno singlete (1O_2) y liberar monóxido de carbono (photo-CORMs) bajo irradiación.

En este contexto, se presentará algunos aportes realizados en nuestro grupo de trabajo en investigaciones realizadas sobre esta familia de complejos.



RESÚMENES DE CONFERENCIAS SEMIPLLENARIAS



COMPUESTOS DE COORDINACIÓN EN EL DISEÑO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS NOVEDOSOS EN UN CONTEXTO DE CRECIENTE RESISTENCIA DE LOS MICROORGANISMOS A LAS TERAPIAS CONVENCIONALES

Juan José Martínez Medina

Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA), Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández N° 755, Roque Sáenz Peña (3700), Chaco, Argentina.

Correo electrónico de contacto: juanjocmm09@yahoo.com.ar

La Organización Mundial de la Salud destaca la necesidad de desarrollar agentes antibacterianos efectivos debido a la aparición de resistencia antimicrobiana en una amplia variedad de patógenos que contribuye al aumento de las tasas de morbilidad y mortalidad por infecciones difíciles de controlar [1]. Los principales patógenos involucrados son conocidos como bacterias ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Enterobacter spp*), por su capacidad de “escapar” de los tratamientos antibacterianos comunes. Resultan particularmente preocupantes las cepas de *S. aureus* resistente a meticilina, las cepas de *Enterococcus* resistente a vancomicina, y las cepas de *P. aeruginosa*, *Escherichia coli* y *K. pneumoniae* con producción de β -lactamasas y carbapenemasas de espectro extendido [2,3]. Al problema de la multirresistencia se le suman los factores de virulencia, como la capacidad de formación de biopelículas (*biofilms*) o la motilidad bacteriana [4].

La terapia farmacológica clásica combinada con un diagnóstico rápido y detallado (sobre los perfiles de resistencia) sigue siendo la principal herramienta disponible en la práctica clínica, pero el arsenal terapéutico es cada vez menos eficiente. El aumento de la multirresistencia limitó las opciones terapéuticas disponibles y obligó a incursionar en nuevas estrategias tales como: la terapia de utilización de bacteriófagos, péptidos antimicrobianos, compuestos de origen vegetal, nanopartículas, co-cristales o moléculas de síntesis, pero que presentan ciertas desventajas respecto de los compuestos de coordinación. Recientes avances en el campo de la Química Bioinorgánica sugieren que los complejos de coordinación resultan activos contra cepas multirresistentes porque combinan múltiples mecanismos de acción en una misma entidad química [5].

En el Grupo de Investigación en Química Bioinorgánica (GINQUIBIO) estudiamos las propiedades antimicrobianas (actividad inhibitoria, actividad biocida, efecto post-antibiótico y actividad antibiofílica) de complejos de coordinación frente a cepas microbianas de colección y aislamientos clínicos resistentes. Los ensayos antimicrobianos se combinan con estudios de seguridad, empleando metodologías acordes con un programa de descubrimiento de fármacos [6].

Referencias

- [1] Singh, N. P.; Rani, M.; Gupta, K.; Sagar, T.; Kaur, I. R. *Burns*, **2017**, *43*, 1083-1087.
- [2] Mulani, M. S.; Kamble, E. E.; Kumkar, S. N.; Tawre, M. S.; Pardesi, K. R. *Front. Microbiol.*, **2019**, *10*, 539.
- [3] Viganor, L.; Howe, O.; McCarron, P.; McCann, M.; Devereux, M. *Curr. Top. Med. Chem.*, **2017**, *17*, 1280-1302.
- [4] Radulović, N. S.; Stojanović, N. M.; Glišić, B. Đ.; Randjelović, P. J.; Stojanović-Radić, Z. Z.; Mitić, K. V.; Nikolić, M. G.; Djuran, M. I. *Polyhedron*, **2018**, *141*, 164-180.
- [5] Regiel-Futyr, A.; Dąbrowski, J. M.; Mazuryk, O.; Śpiewak, K.; Kyzioł, A.; Pucelik, B.; Brindell, M.; Stochel, G. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *351*, 76-117.
- [6] Hughes, J. P.; Rees, S.; Kalindjian, S. B.; Philpott, K. L. *Br. J. Pharmacol.*, **2011**, *162*, 1239-1249.

SÍNTESIS ORGÁNICA ECOEFICIENTE MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES SÓLIDOS

Valeria Palermo

*Grupo de Investigación en Síntesis Orgánica Ecoeficiente (GISOE)-Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" CINDECA, (CONICET-CIC-UNLP)
Calle 47 N° 257, B1900AJK, La Plata, Argentina.
Correo electrónico de contacto: vpalermo@quimica.unlp.edu.ar*

En el Grupo de Investigación de Síntesis Orgánica Ecoeficiente (GISOE), dirigido por el Prof. Gustavo Romanelli [1], estudiamos la preparación de diversos compuestos orgánicos buscando rutas sintéticas alternativas a las tradicionales, con el fin de reducir el uso de compuestos peligrosos, la generación de residuos tóxicos y el impacto ambiental, tal como indica la Química Verde.

Entre las estrategias empleadas para llevar a cabo los procesos ecocompatibles se encuentran las reacciones multicomponente para la síntesis de heterociclos; el uso de catalizadores, tanto en fase homogénea como heterogénea; y el uso de bloques de construcción presentes en biomasa para la síntesis de compuestos orgánicos, como así también el empleo de residuos de biomasa para la preparación de catalizadores.

Las reacciones multicomponente, que se destacan por su elevada economía atómica y facilidad operativa, se emplean para la síntesis de heterociclos, como dihidropirimidinonas, di- y tetra-hidropiridinas, que pueden presentar bio-actividad de acuerdo con los sustituyentes presentes en la molécula, por ejemplo, con propiedades antiincrustantes.

Por su parte, catalizadores de diferentes características se utilizan para llevar a cabo varias transformaciones orgánicas, en lugar del uso de ácidos u óxidos en cantidades estequiométricas. En nuestro grupo empleamos catalizadores ácidos para la síntesis de heterociclos y reacciones de esterificación; catalizadores básicos para reacciones de condensación aldólica; y catalizadores redox para reacciones de oxidación selectiva de sulfuros. Uno de los materiales más estudiados por nuestro grupo son los heteropoliácidos, en fase homogénea, soportados o incluidos en diferentes materiales como sílice o alúmina. Las características ácidas y redox de los heteropoliácidos permiten su uso en reacciones que requieran asistencia de ácido, como en reacciones de oxidación.

Entre los bloques de construcción presentes en biomasa, estudiamos el uso de furfural y 5-hidroximetilfurfural para la síntesis de heterociclos con promisorio actividad biológica; y también ácido levulínico que permite obtener hidrocarburos de cadena más larga, de interés como aditivos en biocombustibles, mediante reacciones de condensación o esterificación.

En cuanto al empleo de residuos provenientes de la biomasa para la obtención de catalizadores, podemos mencionar la preparación de materiales carbonosos para incluirlos en los soportes de los heteropoliácidos, como así también la preparación de sólidos con propiedades alcalinas, que pueden emplearse como catalizadores básicos.

Referencias

- [1] GISOE integrantes: A.G. Sathicq, V. Palermo, G.A. Pasquale, M. Muñoz, M.E. Pérez, C. Cerruti, E.X. Aguilera, C. Vazquez, E.R. Nope

FLÚOR: UN ELEMENTO CLAVE EN LA SÍNTESIS QUÍMICA Y SU IMPACTO CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Agustín Spaltro

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

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

Más allá de ser el elemento más reactivo de la tabla periódica, el flúor destaca por sus propiedades únicas que lo hacen crucial no solo en la investigación científica, sino también en diversas industrias como la química farmacéutica, la agroindustria y la electrónica. Su alta reactividad, derivada de su pequeño radio atómico y su extrema electronegatividad, impide que se encuentre libre en la naturaleza. Sin embargo, se halla en minerales como la fluorita (CaF_2), la criolita (Na_3AlF_6) y las apatitas fluoradas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$).

El flúor se obtiene industrialmente a través del fluoruro de hidrógeno (HF), generado al tratar estos minerales con ácido sulfúrico. Este HF se somete a un proceso de electrólisis en presencia de fluoruro de potasio (KF) fundido, conocido como el proceso de Moissan, para obtener flúor elemental gaseoso ($\text{F}_2(\text{g})$).

Además del proceso industrial, un método menos conocido, y que tiene gran relevancia en el trabajo a escala laboratorio con este gas, se centra en generar flúor a pequeña escala mediante diferentes métodos de síntesis química, haciendo uso de compuestos accesibles y utilizando para ello principios básicos. Estos procesos requieren estrictas medidas de seguridad, dado que el flúor es extremadamente corrosivo. Se debe utilizar equipos especiales contruidos con materiales resistentes como acero inoxidable o aleaciones de cobre y níquel (monel) para su manipulación segura en laboratorio.

El flúor adquiere más relevancia actualmente en el contexto de la transición energética, en relación de las baterías ion-Li, factor que es importante explotar con los recursos naturales con los que cuenta nuestro país. Estas aplicaciones resaltan la importancia del flúor en las industrias emergentes hacia un futuro más sostenible.

En esta presentación se mostrará cómo es posible la preparar y manipular este importante reactivo en el trabajo a escala laboratorio, sus usos y las posibilidades que nos brinda de cara al desarrollo energético.

Agradecimientos: Al CONICET (PUE-22920170100053CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2020-3746) por el apoyo financiero.

COMPOSITOS FORMADOS POR SÓLIDOS INORGÁNICOS Y ALGINATO PARA FOTOGENERACIÓN DE EROs Y DETECCIÓN DE CONTAMINANTES

Carolina Waiman

INQUISUR – Departamento de Química (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca,
B8000CPB, Argentina

Correo electrónico de contacto: carolina.waiman@uns.edu.ar

Los compositos formados por sólidos inorgánicos y el biopolímero alginato (A) son materiales que pueden obtenerse con diferente forma, siendo la esférica (perlas) y en forma de película (films) las más comúnmente sintetizadas. Dependiendo del sólido incorporado dentro de la matriz polimérica de alginato es posible obtener materiales con aplicaciones de los más variadas, como, por ejemplo: retención de un sensibilizador para fotogenerar Especies Reactivas de Oxígeno (EROs) y adsorción de contaminantes (ya sea para saneamiento como para detección).

Se presentarán estudios de compositos fotogeneradores de EROs utilizando riboflavina fosfato (Rf) un derivado de la vitamina B2 como fotosensibilizador. La absorción de radiación visible por parte de Rf desencadena una serie de reacciones fotoquímicas que incluyen la generación de oxígeno singlete y radical superóxido que, eventualmente, producirían la oxidación de contaminantes. La solubilidad en agua de la Rf hace que sea imposible retirarla del medio de reacción luego de cumplir su función, por lo cual una estrategia para su uso es incorporarla en un material que permita soportarla y que no afecte sus propiedades fotoquímicas. La inclusión de Rf dentro del biopolímero alginato es una opción viable ya que es ecoamigable y puede ser retirada del medio acuoso fácilmente, aunque el biopolímero no es capaz de retener al sensibilizador. Una solución a este inconveniente es inmovilizar Rf por adsorción a un sólido inorgánico no coloreado como la boehmita (B), un mineral de la familia de los oxohidróxidos de aluminio. La Rf se adsorbe a la superficie de boehmita mediante la formación de complejos superficiales de esfera interna sin afectar sus propiedades fotoquímicas [1]. En este estudio se diseñaron y caracterizaron compositos alginato-boehmita-riboflavina fosfato (A-B-Rf) en forma de perlas y films capaces de fotogenerar EROs convirtiéndolos en materiales prometedores para ser utilizados en la remediación de aguas contaminadas.

En lo que respecta a la retención y detección de contaminantes, se presentarán estudios realizados empleando compositos conformados por la arcilla montmorillonita (Mt) y el biopolímero alginato. Se sabe que la arcilla tiene la capacidad de adsorber sustancias cargadas positivamente mediante un mecanismo de intercambio catiónico. En este estudio se utilizó paraquat (PQ), un herbicida tóxico ampliamente utilizado en Argentina. El PQ al carecer de rigidez molecular no puede ser detectado por fluorescencia, sin embargo, cuando se adsorbe a Mt, se rigidiza y fluoresce [2] pudiendo ser cuantificado mediante dicha técnica. En este estudio se diseñaron y caracterizaron compositos alginato-montmorillonita (A-Mt) en forma de films con el fin de retener y determinar PQ presente en agua. La efectividad de estos compositos los convierte en una opción interesante para el diseño de sensores fluorescentes.

Referencias

- [1] Waiman, C.; Natera, J.; Massad, W.; Zanini, G. *Dyes Pigm.*, **2020**, *177*, 108281.
- [2] Domínguez, M.; Insausti, M.; Ilari, R.; Zanini, G. *Analyst*, **2019**, *144*, 3357-3363.



RESÚMENES DE PRESENTACIONES ORALES



NUEVOS COMPLEJOS DE COBRE (II) Y OXIDOVANADIO (IV) CON UNA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE VITAMINA B6: MECANISMO DE ACCIÓN Y ESTUDIOS DE SINERGIA EN MODELOS 2D Y 3D DE OSTEOSARCOMA

Lucía M. Balsa,¹ Valeria Ferretti¹, Marco Sottile¹, Patrique Nunes², Isabel Correia², Ignacio E. León¹

¹ CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Blvd. 120 No 1465, La Plata, Argentina;

² Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences, and Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

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

El osteosarcoma (OSA) es el tumor óseo maligno más frecuente, que afecta principalmente a niños y jóvenes adultos [1]. Actualmente, el tratamiento del OSA combina cirugía con quimioterapia pre y postoperatoria. Estos regímenes suelen incluir metotrexato, doxorrubicina y cisplatino (CDDP), o bien etopósido junto con ifosfamida [2]. Sin embargo, a pesar de la terapia combinada, alrededor del 40% de los pacientes con OSA experimentan recurrencias locales o metástasis, lo que resulta en altas tasas de mortalidad [3]. Por esta razón, es crucial desarrollar nuevas alternativas terapéuticas para el tratamiento del OSA.

En este trabajo se estudió la actividad anticancerígena contra OSA de una serie de compuestos de cobre(II) y oxovanadio(IV) con un derivado de la vitamina B6 como ligando: $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{LH}_2)(\text{phen})]\text{Cl}_2$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{LH}_2)(\text{amphen})]\text{Cl}_2$ (**3**), $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{HL})\text{Cl}]$ (**4**) y $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{LH}_2)(\text{phen})]\text{Cl}_2$ (**5**), donde phen es 1,10-fenantrolina y amphen es su derivado 5-amino.

Los complejos ternarios de Cu(II) (**2** y **3**) afectaron la viabilidad celular de las células de osteosarcoma MG-63 (IC_{50} de $3,6 \pm 0,6$ y $7 \pm 1,9$ μM para **2** y **3** respectivamente), mientras que **1** y los complejos $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ no mostraron actividad anticancerígena relevante. Además, los complejos **2** y **3** fueron más activos que el CDDP. Estudios de sinergia entre **2** y sorafenib mostraron un sinergismo significativo en las células MG-63 para las siguientes combinaciones: **2** (2,0 μM) + sorafenib (10,0 μM) y **2** (2,5 μM) + sorafenib (12,5 μM), mientras que la combinación de **2** y CDDP no mostró sinergia.

El estudio de posibles mecanismos de acción demostró que el complejo **2** interactúa con el ADN, induciendo efectos genotóxicos significativos de 1 a 2,5 μM y aumenta los niveles de ROS en un 880% sobre el control. Además, **2** induce apoptosis a 1 y 2 μM , mientras que su combinación con sorafenib induce tanto apoptosis como necrosis.

Finalmente, se analizó el efecto del compuesto **2** en un modelo 3D de esferoides multicelulares de la línea MG-63. **2** redujo la viabilidad celular de los esferoides, mostrando un valor de IC_{50} 7 veces menor que el de CDDP ($8,5 \pm 0,4$ μM frente a 65 ± 6 μM). La combinación de **2** y sorafenib también mostró sinergismo en esferoides, sugiriendo que la combinación de estos fármacos mejora el efecto anticancerígeno contra las células del cáncer de hueso.

Teniendo en cuenta la actividad anticancerígena del complejo **2** (solo y en combinación con sorafenib) y las escasas opciones de tratamiento para el OSA, nuestros hallazgos indican que este compuesto es un candidato prometedor para la terapia antitumoral, y sería interesante probar este complejo en plataformas *in vivo* para tratamientos de OSA.

Referencias

- [1] Gorlick, R.; Khanna, C. *J. Bone Miner. Res.* **2010**, 25, 683–691.
- [2] Benjamin, R.S. *Adv. Exp. Med. Biol.* **2020**, 1257, 1–10.
- [3] Meazza, C.; Scanagatta, P. *Expert Rev. Anticancer Ther.* **2016**, 16, 543–556.

ESTUDIO DE ACTIVIDAD MIMÉTICA PEROXIDASA Y SUPERÓXIDO DISMUTASA DE UN NUEVO COMPLEJO BINUCLEAR DE COBRE CON ACETIL-L-CARNITINA

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

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Argentina.

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

Actualmente, se busca desarrollar agentes farmacéuticos que ataquen biomoléculas relacionadas con enfermedades. Debido a las limitaciones en el uso de metaloenzimas, los llamados SIMCats (catalizadores intracelulares de pequeñas moléculas basados en metales) se han vuelto un tema relevante en la integración de catalizadores inorgánicos con sistemas vivos. Se espera que los metalofármacos catalíticos tengan estabilidad, menor toxicidad y una actividad catalítica significativa. [1] El cobre se encuentra presente en una gran variedad de enzimas las cuales están implicadas en numerosos procesos metabólicos. El desarrollo de complejos de coordinación de cobre para catálisis cooperativa es prometedor, ya que pueden servir como catalizadores duales en procesos antioxidantes vitales en organismos vivos.[2]

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un complejo de Cu(II) y acetil-L-carnitina (CuALC) y el estudio de su actividad similar peroxidasa y superóxido dismutasa. CuALC fue sintetizado en etanol con cantidades equimolares de acetato de cobre y clorhidrato de acetil-L-carnitina, con la posterior adición de acetilo de etilo. El precipitado verde obtenido, fue lavado y caracterizado por diversas técnicas fisicoquímicas. Los resultados sugieren que CuALC es un complejo binuclear tipo paddle wheel con ligandos mixtos $[\text{Cu}_2(\text{ALC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$: Análisis elemental: %Calc. C 34,02; N 3,61; H 5,97; Cl 9,13; Cu 16,37. %Exp.: C 34,08; N 3,60; H 6,00; Cl 9,27; Cu 16,19. TGA: H_2O : %Calc. 6,94; %Exp. 6,80. ESI-MS: $[\text{ALC-H}]^+$ $m/z=204,12$; $[\text{Cu}(\text{ALC})\text{CH}_3\text{COO}]^+$ $m/z=325,05$; $[\text{Cu}(\text{ALC})_2\text{Cl}]^+$ $m/z=504,12$. Reflectancia difusa: 808 nm, 343 nm, 228 nm. UV-Vis (H_2O): 783 nm ($\epsilon=39,85 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). FTIR: $\nu_{\text{CO}_{\text{as}}}$ 1628 cm^{-1} , ν_{CO_s} 1424 cm^{-1} ($\Delta\nu 204 \text{ cm}^{-1}$, sugiere un modo de coordinación bidentado).

Se determinó además la actividad catalítica similar peroxidasa del complejo (0,48 μg , cantidad óptima), utilizando la reacción de bromación del rojo fenol. La evaluación de los parámetros catalíticos mediante el tratamiento basado en el modelo de Michaelis-Menten indicaron que el complejo es capaz de simular la acción bromoperoxidasa ($V_{\text{max}}=2,83 \times 10^{-6} \text{ M/min}$; $K_m=8,32 \times 10^{-5} \text{ M}$; $K_{\text{cat}}=13,46 \text{ min}^{-1}$; $K_{\text{cat}}/K_m=1,6 \times 10^5 \text{ M min}^{-1}$). Por otra parte, se evaluó la actividad superóxido dismutasa similar (SOD), mediante un método no enzimático, en el que se genera el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) en la mezcla de reacción por medio del sistema fenazina metosulfato (PMS)/ nicotinamida adenina dinucleótido reducido (NADH). El complejo fue capaz de simular la actividad de la enzima superóxido dismutasa con una CI_{50} de 2,89 μM ($k_{\text{McCF}}=6,14 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$).

Referencias

- [1] Martini, N.; Parente, J. E.; D'Alessandro, F.; Rey, M.; Rizzi, A.; Williams, P. A. M.; Ferrer, E. G. *Mol. Biol. Rep.*, **2019**, 46, 867.
- [2] Da Costa Ferreira, A. M.; Hureau, C.; Facchin, G. *Inorganics*, **2024**, 12(4), 97.

CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS EN MATERIALES NATURALES. PREPARACION Y POTENCIAL APLICACIÓN EN REMEDIACION A TRAVES DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Romina Goenaga^{1,2}, **Alejandra Diez**¹, **Mariana Alvarez**^{1,2}

¹Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina ² INQUISUR-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

Correo electrónico de contacto: romina.goenaga@uns.edu.ar

Garantizar el acceso a agua de buena calidad es fundamental para la salud humana y el desarrollo sostenible, tal como lo establece el Objetivo de Desarrollo Sostenible N°6. La presencia de contaminantes emergentes, como el ibuprofeno (IBU), en fuentes hídricas representa un riesgo creciente para los ecosistemas y la salud pública [1]. El IBU es un antiinflamatorio no esteroideo, que genera preocupación como contaminante emergente por su baja tasa de eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales[2]. Una opción promisorio para su eliminación son los procesos de oxidación avanzada (POA), que generan radicales reactivos, ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet}), capaces de oxidar contaminantes orgánicos en agua, rápidamente y de manera no selectiva. En particular, los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se pueden generar al activar el anión peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) por diferentes vías. El empleo de catalizadores metálicos heterogéneos en los POA aumenta la producción de radicales, volviendo más efectivo el proceso en general[3]. Es por esto que, el objetivo de este trabajo es evaluar el empleo de catalizadores mono y bimetálicos de Co(II) y Ni (II) soportados sobre hematita (Ht, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en la reacción de degradación de IBU en fase acuosa utilizando PMS como agente oxidante. Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente a partir de soluciones de sales de Co(II) y Ni(II) sobre Ht natural (de ahora en más, Ni-Ht, Co-Ht para monometálicos y NiCo-Ht para el bimetálico). Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y el contenido metálico se determinó por espectroscopia de absorción atómica. Las experiencias de degradación se realizaron con una solución de IBU 40 ppm a 30 °C, en una cuba con camisa de vidrio conectada a un baño de agua. Las reacciones se siguieron hasta consumo completo de oxidante, o durante 24 horas, sin ajuste de pH. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo predeterminados, se filtraron mediante jeringa con un filtro de acetato de celulosa (0,22 μm) y el líquido remanente se analizó por espectrometría UV-Vis ($\lambda = 200\text{-}600\text{ nm}$) y por espectrometría de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 219,8\text{ nm}$, $\lambda_{\text{emi}} = 250\text{-}700\text{ nm}$). Se optimizaron las condiciones variando masa y tipo de catalizador. El porcentaje de mineralización se determinó a través de medidas de carbono orgánico total. Además, se realizaron experiencias en presencia de agentes atrapadores de radicales (ter-butanol, TbOH y etanol, EtOH) con el fin de identificar los radicales responsables del proceso de degradación. En las condiciones estudiadas, se alcanzaron altos porcentajes de mineralización (>60%) para todos los materiales, en distintos tiempos de reacción dependiendo del metal activo. Los catalizadores dopados con níquel exhibieron niveles más elevados de lixiviado metálico: 30% para Ni-Ht y 43% de Ni y 50% de Co para NiCo-Ht. En contraste, el catalizador Co-Ht mostró valores significativamente menores de lixiviado metálico (5%). Adicionalmente, se determinó la energía de activación y se evaluó la reutilización de este catalizador. Estos resultados son prometedores, ya que sugieren la viabilidad de utilizar un mineral natural en la remediación de contaminantes emergentes en medios acuosos, con el objetivo de implementar un proceso más respetuoso con el medio ambiente.

Referencias

- [1] UNESCO. (2017). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Naciones Unidas. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153>
- [2] Chopra, S.; Kumar, D. *Heliyon*, **2020**, 6, e04087.
- [3] Hou, J.; He, X.; Zhang, S.; Yu, J.; Feng, M.; Li, X. *Science of the Total Environment*, **2021**, 770, 145311.

DIFERENTES SITIOS REACTIVOS EN COMPOSITOS DE ALGINATO-ARCILLA PARA LA ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES CATIÓNICOS

María Eugenia Gómez Luján, Mariana Etcheverry, Graciela Pilar Zanini

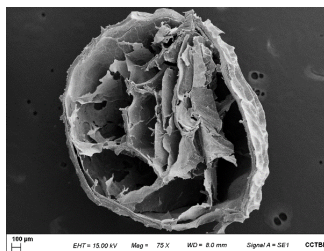
INQUISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, B8000CPB, Argentina.

Correo electrónico de contacto: eugenia.gomez@uns.edu.ar

En la actualidad existe una tendencia al desarrollo de materiales adsorbentes eficientes para la remoción de más de un tipo de contaminante en medios acuosos, sin embargo, existe poca información acerca de los sitios reactivos de los mismos. Conocer estos sitios es crucial para adecuar la síntesis de un adsorbente al tipo de contaminante que se desea retener.

La montmorillonita (MT) es una arcilla que se caracteriza por su abundancia y bajo costo. Debido a su carga estructural negativa, presenta excelentes propiedades para la adsorción de contaminantes catiónicos. Sin embargo, su naturaleza coloidal dificulta su separación del medio una vez utilizada como adsorbente. Por otro lado, el alginato (A) es un polímero natural que forma hidrogeles en medios acuosos en presencia de cationes divalentes como Ca^{2+} . Esta propiedad le permite encapsular sólidos tales como la MT.

En el presente trabajo se propone la síntesis y caracterización de un material biodegradable en forma de perlas, compuesto por A y MT, para la adsorción del ion del metal pesado Cd^{2+} y el herbicida paraquat (PQ). La figura muestra una micrografía SEM, una foto digital y un esquema del material sintetizado.



El mecanismo de adsorción de Cd^{2+} en este tipo de materiales compuestos aún no está bien definido. La bibliografía informa que los iones Cd^{2+} pueden realizar intercambio catiónico con los iones Ca^{2+} que forman el hidrogel [1], como así también pueden adsorberse por interacción con la superficie de la arcilla [2]. Por otro lado, es sabido que el PQ presenta una fuerte afinidad por la arcilla, y una afinidad casi nula por los sitios del hidrogel [3]. De esta manera, se realizaron estudios de isotermas de adsorción de iones Cd^{2+} , de PQ y de sistemas binarios Cd^{2+} /PQ, a fines de determinar los sitios preferenciales de adsorción de los iones cadmio en las perlas.



Los resultados experimentales mostraron que la adsorción de Cd^{2+} sobre las perlas A-Mt no se encuentra afectada por la presencia del herbicida. Además, la adsorción de PQ sobre las perlas tampoco se ve afectada por la presencia de los iones cadmio. Esto indica que las especies presentes en solución no compiten por los mismos sitios de adsorción. Con los resultados obtenidos hasta el momento, se podría decir que en estos sistemas binarios los iones cadmio se adsorben preferentemente mediante un mecanismo de intercambio catiónico con los iones calcio que forman el hidrogel, y el herbicida se adsorbe a los sitios superficiales de la montmorillonita.

Referencias

- [1] An, B.; Lee, H.; Lee, S.; Lee, S.H.; Choi, J.W. J. *Hazard. Mater.*, **2015**, 298, 11 -18.
- [2] Lencina, M. S.; Andreucetti, N. A.; Gómez, C. G.; Villar, M. A. *Advanced Structured Materials*, **2013**, 193 - 254.
- [3] Etcheverry, M.; Cappa, V.; Trelles, J.; Zanini, G. J. *Environ. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 5868 - 5875.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y REFINAMIENTO DE RIETVELD DE CARBONATO APATITA OBTENIDAS A PARTIR DE FUENTES NATURALES.

José R. Guerra-López^{ab*}, Ana E. Bianchi^{c,d}, Marcelo A. Ramos^a, Mauro Ubertino^a Verónica Ferraresi-Curotto^b, Jorge A. Güida^{d,e}, Julietta V. Rau^f, y Gustavo A. Echeverría^{c,d}.

^a Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, ruta 5 y 7, CC 6700, Luján, Argentina.

^b INEDES (CONICET- UNLu).

^c Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata and IFLP (CONICET, CCT La Plata), C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina.

^d Departamento de Ciencias Básicas Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. 115 y 49. 1900 La Plata. Argentina.

^e CEQUINOR (CCT-La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC 962, 1900, La Plata, Argentina.

^f Istituto di Struttura della Materia, Consiglio Nazionale delle Ricerche, ISM-CNR, Via del Fosso del Cavaliere 100, 00133 Rome, Italy

Correo electrónico de contacto: josequerralopez1@gmail.com

La demanda de materiales bioactivos como sustitutos y generadores de tejido óseo, ha aumentado rápidamente en los últimos años debido al crecimiento de la población mundial y al aumento de la esperanza de vida humana promedio. Por ello, han surgido diferentes enfoques para conseguir soluciones eficientes, no contaminantes y de bajo costo. Todos ellos han tenido como objetivo desarrollar biomateriales que cumplan con los requisitos para la reparación ósea. Una estrategia para mejorar los materiales manteniendo sus propiedades químicas y físicas es procesar hueso natural sin productos químicos nocivos [1]. El objetivo del presente trabajo ha sido desarrollar un método para la obtención de un carbonato apatita a partir de hueso bovino esponjoso o cortical, mediante un adecuado proceso de sinterización. Los huesos de bovino fueron previamente tratados con agua a 100 °C, solución de hipoclorito de sodio y soluciones acuosas de NaOH para eliminar las partes orgánicas. El sólido así tratado, se sinterizó en atmósfera de aire a diferentes regímenes de temperaturas uno a 600 y otro a 800 °C. Las muestras sinterizadas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X en polvo, microscopía electrónica de barrido (SEM) y fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDAX). El análisis de los datos FTIR y DRX mediante el método de Rietveld evidencia la presencia de carbonato apatita A-B cuya cristalinidad aumenta con la temperatura. Además, los FTIR indican la ausencia de compuestos orgánicos y la presencia de carbonato en la estructura. El estudio por EDAX mostró una apatita con valores de la relación Ca/P (1,90) mayores que los determinados en los materiales sintéticos, cercanos a una CaHap estequiométrica (1,67), y a los informados por otros autores para huesos corticales [2]. La comparación de las imágenes SEM provenientes de cortical y esponjoso, muestra que el hueso cortical tiene una apariencia densa, similar a la de las apatitas sintéticas, mientras el esponjoso presenta una estructura porosa en forma de celdas tridimensionales, denominadas trabéculas [2]. Las características estructurales y morfológicas de estos materiales posibilitarían su empleo para restaurar o sustituir fragmentos óseos en neurocirugía y otras especialidades quirúrgicas.

Referencias

[1] Supova, M. *Ceramics International*, **2015**, 41, 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>

[2] Haberk, K.; Bucko, M.; Brzezińska-Miecznik, J. *European Ceramic Society*, **2006**; 26: 537, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.033>.

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UNA NUEVA β -AMINOENONA

Eliana Jios,¹ Ena G. Narvaez,¹ Edeimis Espitia¹, Lorena E. Salvador¹, Sonia E. Ulic¹, Jorge L. Jios²

¹ CEQUINOR, Blvd. 120 N° 1465, La Plata. ²Laboratorio UPL, Cno. Centenario e/505 y 508, Gonnet.

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

Las β -aminoenonas son compuestos orgánicos que presentan en su estructura tres grupos funcionales principales sucesivos: un amino, un alqueno y un carbonilo, $\text{HN}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, (Figura 1). Estas moléculas despiertan gran interés por su versatilidad y, aunque en algún tiempo se utilizaban como intermediarios de síntesis, en la actualidad se ha descubierto su potencial bioactividad. Además, en los últimos años se han investigado como posibles agentes para aplicaciones en química medicinal. [1]

En este trabajo se presenta una nueva β -aminoenona, (Z)-3-(isopropilamino)-1-(5-cloro-2-hidroxi-4-metilfenil)-4,4,4-trifluoro-2-buten-1-ona (**b**), la cual se obtuvo mediante la reacción de 6-cloro-7-metil-2-trifluorometilcromona (**a**) e isopropilamina en etanol a temperatura ambiente por 2 horas (Figura 1). El compuesto fue caracterizado por espectroscopia vibracional (IR y Raman) y la asignación de los principales modos normales se realizó con la asistencia de cálculos teóricos.[2] En concordancia con resultados obtenidos para moléculas similares,[3] se observó un desplazamiento de la banda asociada al estiramiento del grupo carbonilo hacia menores números de onda (1576 cm^{-1}). Este comportamiento se atribuye a hecho de que en este caso el $\text{C}=\text{O}$ participa en interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno con los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}$ (Figura 2). Adicionalmente, se obtuvieron los espectros electrónicos experimentales y teóricos y se asignaron las principales bandas de absorción.

La determinación estructural del compuesto se llevó a cabo mediante estudios de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y bidimensionales (COSY y HSQC), complementados por análisis de espectrometría de masas (EM).

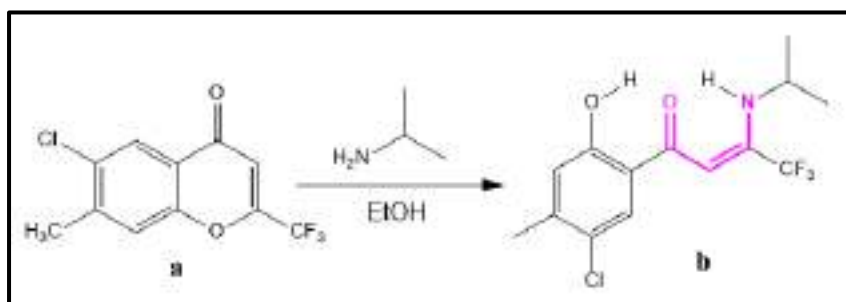


Figura 1. Vía de síntesis de la β -aminoenona de interés.

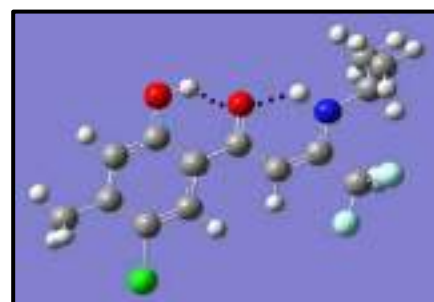


Figura 2. Interacción bifurcada por puente de hidrógeno del $\text{C}=\text{O}$.

Referencias

- [1] Edafiohgo, I.O.; Kombian, S.B.; Ananthalakshmi, K.V.; Salama, N.N.; Eddington, N.D.; Wilson, T.L.; Alexander, M.S.; Jackson, P.L.; Hanson, C.D. *J. Pharm. Sci.*, **2007**, 96, 2509–2531.
- [2] Fish, M.J.; et al. *Gaussian 03*, **2004**.
- [3] Rocha, M.; Gil, D. M.; Echeverría, G. A.; Piro, O. E.; Jios, J. L.; Ulic, S.E. *J. Fluor. Chem.*, **2018**, 208, 36-47.

ESTUDIO TEÓRICO Y ESPECTROSCÓPICO DE AGREGADOS DE DISULFURO DE CARBONO AISLADOS EN MATRICES CRIOGÉNICAS

Marcos I. Leone, Michelle T. Custodio Castro, Agustín Spaltro, 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: marcosleone@quimica.unlp.edu.ar

La comprensión de los estados iniciales de la formación de aerosoles atmosféricos requiere un conocimiento detallado de los agregados moleculares, su composición química y los compuestos gaseosos que participan en su formación y crecimiento. Es probable que la nucleación atmosférica proceda a través de estados intermediarios [1], que impliquen la formación y ruptura de agregados moleculares [2], por lo que resulta muy importante obtener información sobre la composición química de estos agregados y sus interacciones con contaminantes u otros gases traza en la atmósfera.

En este trabajo se investigó la formación de homoagregados de CS₂, a partir de mezclas en distintas proporciones con Ar, en matrices criogénicas (~10 K). Se realizaron además *annealings* a cada matriz obtenida. La estructura y composición de los posibles agregados formados se estudió mediante espectroscopia FTIR, junto con cálculos computacionales bajo el formalismo DFT. Además, para cada estructura obtenida, se procedió al estudio de su correspondiente energía de estabilización, por medio del análisis de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) y de Descomposición Local de Energía (LED).

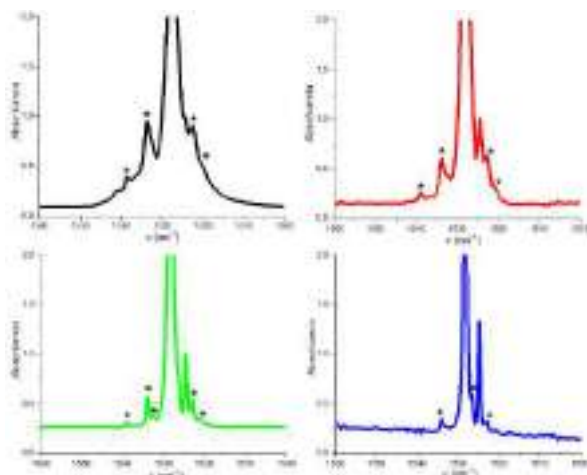


Figura 1: Espectros FTIR de mezclas CS₂:Ar en la proporción 1:50 (negro), 1:100 (rojo), 1:200 (verde) y 1:5000 (azul). Los asteriscos indican bandas asignadas a agregados.

Se observó la aparición de bandas nuevas, no asignadas al monómero de CS₂ en la literatura, principalmente en la zona correspondiente al estiramiento antisimétrico del S=C=S. Estas bandas aumentan su intensidad al incrementar la concentración del CS₂ en las mezclas estudiadas, como puede verse en la Figura 1. Asimismo, al aumentar los tiempos de *annealings* se observa un incremento en su intensidad. Las mismas fueron asignadas a seis estructuras, tres correspondientes a dímeros y tres a trímeros.

Al analizar la energía de interacción de cada estructura, se encontró que los tres trímeros son más estables que los dímeros, y estos más que los monómeros aislados. Además, la principal fuente de estabilización se debe a las interacciones electrostáticas entre los monómeros, en conjunto con las interacciones de origen dispersivo.

Agradecimientos: a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (UNLP-11/X822), al CONICET (PUE-17BD20170173CO), y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT2020-3746) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Kulmala, M.; Riipien, I.; Sipila, M.; Manninen H.E. *Science*, **1979**, 318, 5847.
- [2] Vehkamäki, H.; Riipien, I. *Chem Soc Rev*, **2012**, 41, 5160.

EXPLORACIÓN DE MODOS DE UNIÓN DEL COMPLEJO VO-CRISINA E INHIBIDORES CLÍNICOS A LA QUINASA DE ADHESIÓN FOCAL

Patricia A. Quispe,¹ Leandro Martínez Heredia,¹ Ignacio E. León,¹ Martín J. Lavecchia¹

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

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

Los modos de unión describen la relación espacial y las interacciones químicas entre un ligando y su blanco molecular, incluyendo la orientación relativa y las interacciones específicas. La correcta identificación de un modo de unión es crucial para establecer el mecanismo de acción de un compuesto y facilitar la optimización de moléculas líderes en campañas de desarrollo de fármacos.

Generalmente, la caracterización de los modos de unión se realiza mediante la inspección visual o el uso de herramientas de análisis que identifican interacciones específicas, como puentes de hidrógeno, contactos hidrofóbicos e interacciones catión- π .

Este estudio propone un nuevo enfoque para evaluar la similitud entre los modos de unión de ligandos en el sitio activo de un blanco utilizando el coeficiente de Sørensen-Dice (SDC), comúnmente empleado en el procesamiento de señales.¹ El método se basa en las energías entre pares ligando-residuo estimadas mediante MM/GBSA, lo que permite comparar cuantitativamente la similitud en el modo de unión de dos o más moléculas a un mismo blanco molecular.

Cada interacción ligando-residuo se representa mediante una función gaussiana, con una media y desviación estándar derivadas de las energías MM/GBSA observadas durante una trayectoria de dinámica molecular. La similitud entre dos interacciones aumenta a medida que sus distribuciones de energía se superponen. Finalmente, la similitud global de las interacciones entre los ligandos y la proteína se calcula como el promedio de estas similitudes individuales. Un valor cercano a 1 sugiere modos de unión similares, mientras que un valor cercano a 0 indica una mayor diferencia.²

La quinasa de adhesión focal (FAK) es una proteína implicada en la progresión tumoral, favoreciendo procesos como la angiogénesis, invasión y metástasis, lo que le otorga relevancia como blanco molecular a nivel clínico. En el caso del complejo VO-crisina (VO(crys)₂), encontramos una similitud en el modo de unión con la mitoxantrona, un inhibidor que además muestra un patrón de interacción particular en comparación con el resto de los inhibidores clínicos evaluados.

Referencias

[1] Dice, L. *Ecology*, **1945**, 3, 297-302.

[2] Quispe, P.; Martínez Heredia, L.; León, I.; Lavecchia, M. *ChemRxiv*. **2024**, 10.26434/chemrxiv-2024-jzk7n; (preprint)

CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA Y EVALUACIÓN DE UNA SONDA LUMINISCENTE PARA LA DETECCIÓN DE Sb(III)

Fabrizio Ragone,¹ Tomás Bancalari,¹ Gustavo Ruiz¹

¹ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP, CCT La Plata-CONICET), Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

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

El estudio de la luz ha sido un pilar fundamental en el desarrollo de la ciencia y la tecnología a lo largo de la historia. La conceptualización de la luz como una onda electromagnética, sentó las bases para el desarrollo de la espectroscopía. Posteriormente, con la formulación del efecto fotoeléctrico y la aparición de la teoría cuántica no solo se potenciaron sus aplicaciones para la identificación de elementos y moléculas a través de sus firmas espectrales, sino que también se abrieron las puertas para la comprensión de fenómenos a nivel atómico y molecular.

El concepto de transición electrónica en los átomos y moléculas condujo al surgimiento de la fotofísica, una rama de la ciencia que se enfoca procesos en la absorción y emisión de luz por parte de los sistemas moleculares. La comprensión de estos procesos ha sido crucial para la creación de tecnologías basadas en la luminiscencia. En este contexto, los sensores luminiscentes han surgido como una aplicación tecnológica de gran relevancia. Estos, ofrecen la posibilidad de detectar y cuantificar analitos mediante la medición de cambios en las propiedades fotofísicas en una sonda, tales como la intensidad de emisión, el tiempo de vida de la luminiscencia o los desplazamientos en el espectro de emisión. La posibilidad de detectar estos cambios en forma continua con una respuesta selectiva y con gran sensibilidad han convertido a los sensores luminiscentes en una herramienta capaz de proporcionar información detallada sobre la presencia de diversas especies químicas.

Este tipo de sensores se utiliza en campos tan diversos como la medicina y la biotecnología, para diagnósticos avanzados y el monitoreo en tiempo real; en seguridad alimentaria y agricultura, para garantizar la seguridad y calidad de los alimentos y mejorando la productividad agrícola, en tecnología e Industria para mejorar la eficiencia, seguridad y calidad de procesos, en ciencia y tecnología de los materiales para impulsar la investigación y el desarrollo de materiales avanzados con aplicaciones innovadoras y en ciencias del medioambiente para el monitoreo del ecosistema y detección de contaminante [1].

El estudio de los cambios fotofísicos en sondas luminiscentes, inducidos por la interacción con diversos analitos, es de vital importancia para optimizar y desarrollar nuevos sensores más eficientes y selectivos.

En el trabajo que se expondrán los resultados de la caracterización fotofísica de una sonda luminiscente compuesta por un complejo de Renio (I) con un ligando fenantrolina imidazol sustituido con un bi-tiofeno. Además, se presentan los resultados del estudio de la interacción de esta sonda con Sb(III) y la respuesta luminiscente inducida por los cambios en la composición del medio. Finalmente se discutirán las implicaciones de estos resultados en el diseño de sensores de fibra óptica.

Referencias

[1] Orellana, G.; Cano-Raya, C.; López-Gejo, J.; Santos, A. R. "Online Monitoring Sensors," in Treatise on Water Science, Elsevier, **2011**, 221–261.

MATERIALES TiO_2 [001] Y TiO_2 [001] [101]/OXIFLUORURO CON ALTA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA SINTETIZADOS MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTERMAL

Julían A. Rengifo-Herrera,¹ Manuela Manrique-Holguín,¹ Federico Agostini¹, Juan M. Padró,² Nicolás R. Ronco,² Karina G. Irvicelli,² Jorge A. Donadelli,² Luis R. Pizzio¹

¹Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación y Fotocatálisis (LAPh), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. Jorge J. Ronco, CINDECA CONICET, UNLP, CICPBA;

²CONICET, YPF TECNOLOGÍA S. A. Av. Del Petróleo s/n – (Entre 129 y 143), (1925) Berisso – Buenos Aires, Argentina.

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

La fotocatálisis heterogénea sobre TiO_2 ha sido ampliamente explorada en los últimos 50 años en reacciones de degradación de compuestos orgánicos y, actualmente, en reacciones reductivas para la generación de combustibles alternativos como hidrogeno verde (*water splitting*) y producción de combustibles solares (metano y metanol) a partir de la reducción de CO_2 . Sin embargo, el TiO_2 presenta limitaciones intrínsecas como su incapacidad de absorber luz visible y su alta recombinación de portadores de carga fotogenerados [1]. La ingeniería de facetas (*facet engineering*) es utilizada para sintetizar materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 con una determinada orientación, la cual puede ser [101] o [001]. Ambas facetas pueden presentar diferentes reactividades en reacciones fotocatalíticas [2].

En este trabajo, se exploró un procedimiento hidrotermal a 200 °C en presencia de NaF para la preparación de nano láminas de TiO_2 con una faceta específica [001]. Como variables se evaluaron la concentración de NaF (30 y 60% p/p) y el tiempo de tratamiento hidrotermal (24 y 72 h). Los materiales obtenidos fueron llamados TiF30-24h, TiF30-72h, Ti60-24h y Ti60-72h. Se usó una estrategia de caracterización multitécnica de los materiales mediante DRS, DRX, XPS, TEM de alta resolución y EPR a 77 K encontrando como principales resultados que los materiales TiF30-24h y TiF60-72h mostraron exclusivamente estructura cristalina anatasa mientras que aquellos denominados TiF30-72h y TiF60-24h presentaron, además de la fase anatasa, la presencia de una nueva fase identificada como oxifluoruro de titanio y sodio ($\text{Na}_5\text{Ti}_3\text{O}_3\text{F}_{11}$), el cual es conocido por presentar características ferroeléctricas. Por otro lado, las imágenes de microscopia de transmisión de alta resolución mostraron evidencia de la presencia de estructuras nano laminares y facetas [001], principalmente en los materiales TiF30-24h y TiF60-72h. Los materiales TiF30-72h y TiF60-24h presentaron también nano laminas, sin embargo, se identificaron igualmente otro tipo de estructuras de forma piramidal con facetas [101] y [001]. Todos los materiales presentaron absorción de luz a longitudes de onda menores a 400 nm mientras la caracterización mediante XPS mostró que la superficie de los materiales estuvo compuesta principalmente por Ti, O, C, Na y F. Los espectros de XPS F1s revelaron la presencia de enlaces Ti-F y Ti-OH-F en la superficie de los materiales. La evaluación fotocatalítica se realizó mediante iluminación con LEDs UVA (365 nm) en la oxidación de verde de malaquita (VM), una tinta de trifenil metano y la conversión de nitrobenzeno (NB) a anilina (A), esta última realizada en atmosfera de nitrógeno.

Referencias

[1] Rengifo-Herrera, J.A.; Pulgarin, C. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 477, 146875.

[2] He, Y.; Yan, Q.; Liu, X.; Dong, M.; Yang, J. *J. Photoch. Photobiol. A. Chem.* **2020**, 393, 112400.

NATURALEZA QUÍMICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLATA SINTETIZADOS POR ABLACIÓN LÁSER DE PULSOS ULTRACORTOS

Janis G. Rosales Vierma^{1,2}, Ma. Alejandra Guerrero Vanegas^{1,3}, Jesica M. J. Santillán^{1,2} y Valeria B. Arce^{1,3}

¹ Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), (CONICET La Plata - CIC - UNLP), 1897 Gonnet, La Plata, Buenos Aires, Argentina; ² Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 47 y 115, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina; ³ Dpto. Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, UNLP, Calle 115 y 49, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: rosalesjanis@gmail.com

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales metálicos son de gran interés para el desarrollo de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología [1-2]. Las nanopartículas de plata han sido objeto de intensa investigación durante los últimos años debido a sus posibles aplicaciones, como catálisis, nanomedicina y biodetección, entre otros [3]. La síntesis química tradicional tiene una alternativa en la preparación de nanocompuestos de Ag a través de la ablación láser. Este estudio incluye la síntesis de nanopartículas metálicas por ablación láser de pulsos ultracortos en solución y un análisis detallado de su composición química.

La síntesis de los nanocompuestos de Ag se llevó a cabo utilizando un láser de Ti:Za de 120 fs de duración y una longitud de onda centrada en 800 nm, enfocado sobre un disco de plata [4], en este caso particular se utilizó dimetilsulfóxido (DMSO) o mezclas de DMSO:H₂O como solvente de la preparación. Los nuevos materiales preparados fueron caracterizados por Espectroscopía de Absorción Óptica (OAS), plasma de acoplamiento inductivo (ICP), Espectroscopía Micro-Raman (MRE) y Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM). Por otro lado, se realizó el estudio de la composición química de los nanocompuestos por medio de un análisis computacional de la respuesta óptica de los nanocompuestos preparados. Estos estudios requieren realizar la simulación de los espectros de extinción de las distintas especies de partículas formadas mediante la implementación de algoritmos de aproximación de dipolo discreto (DDA) y teoría de Mie. En el análisis de la respuesta óptica se consideró la formación de diferentes partículas, entre ellas de Ag y Ag₂S, con cubiertas de Ag₂O, carbono y Ag₂S en distintas proporciones según la proporción de DMSO utilizado en la síntesis. Los resultados computacionales obtenidos dan un buen ajuste con la caracterización experimental realizada permitiendo identificar la composición del nanocompuesto preparado.

Referencias

- [1] Salata, O.V. *J. Nanobiotechnol.* **2004**, 2, 1–6.
- [2] Gazit, E. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1263–1269.
- [3] Pilot, R.; Signorini, R.; Durante, C.; Orian, L.; Bhamidipati, M.; Fabris, L. *Biosensors (Basel)*. **2019**, 9(2):57.
- [4] Arce, V. B. et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 10501–10513.

ESTUDIOS MINERALÓGICOS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE SELENIUROS PROCEDENTES DE LA RIOJA.

Facundo Scandroglia^{1, 2}, Vicente Barone^{1, 2}, Miguel A. Del Blanco^{2, 3}

¹CEQUINOR (CONICET – UNLP), Boulevard 120 N° 1465, La Plata, Argentina.

²Facultad de Ciencias Naturales y Museo (FCNyM – UNLP), Avenida 122 y 60, La Plata, Argentina.

³Instituto de Recursos Minerales, (INREMI – FCNyM – CICBA), Calle 64 N° 3, La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto: facuscan1@gmail.com

El selenio es un elemento traza en la corteza terrestre y se lo encuentra como seleniuros, selenatos y selenitos, y también sustituyendo al azufre en sulfuros. Este elemento es obtenido como un subproducto de la refinación del cobre y es recuperado de los ánodos de la pulpa en la celda electrolítica productora. Por esta razón los países con las mayores reservas de cobre tienen también las mayores reservas de selenio. Entre los usos modernos del selenio se destacan la fabricación de células fotovoltaicas y paneles solares, motivo por el cual es considerado un elemento crítico para la energía.

En Argentina desde mediados del siglo XIX se reporta la existencia de depósitos de minerales de selenio, siendo el primer antecedente en el Cerro Cacheuta, Mendoza. Luego se daría a conocer la presencia de umangita y de klockmannita en el Cerro Cacho ubicado en la Provincia de La Rioja, antiguamente erróneamente referido como Sierra de Umango [1]. Décadas más tarde se realizó la mención de manifestaciones de más seleniuros en el distrito Los Llantenes. Todas las ocurrencias indicadas se asignan a un modelo de mineralización de tipo epitermal polimetálico rico en Se. Fueron estudiadas muestras pertenecientes a la colección de la División de Mineralogía, Petrología y Sedimentología (DMPyS) del Museo de La Plata, procedentes de 3 regiones de la Provincia de La Rioja: Cerro Cacho, Los Llantenes y Sierra de Famatina, que reportaban la presencia de distintos minerales seleníferos. Estos se encuentran alojados fundamentalmente en rocas del basamento de las diferentes áreas y en forma de vetillas de grano muy fino.

Con el fin de conocer en detalle las fases minerales presentes fueron realizados análisis por microscopía calcográfica, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (ESEM – EDS). Mediante las técnicas aplicadas pudieron identificarse umangita (Cu_3Se_2), tiemannita (HgSe), klockmannita (CuSe), clausthalita (PbSe) y eucairita (CuAgSe), asociados a diversos minerales (malaquita, cerusita, oro, óxidos de hierro, etc.). Las muestras del Cerro Cacho carecían de seleniuros, en cambio poseían sulfuros como djurleíta ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$) y anilita (Cu_7S_4).

Pese a existir soluciones sólidas completas entre los compuestos mencionados y sus equivalentes sulfurados, no se ha registrado analíticamente al elemento S en las muestras del distrito de Los Llantenes y de Sierra de Famatina. Así las paragénesis determinadas permitieron establecer un fluido hidrotermal de origen con una relación $f\text{Se}_{2(g)}/f\text{S}_{2(g)} > 1$ y una alta $f\text{O}_{2(g)}$ para ambas regiones. También, debido a la ausencia de berzelianita (Cu_{2-x}Se , $x \approx 0.12$) y la asociación de umangita junto a klockmannita, es propicio interpretar una génesis vinculada a un fluido hidrotermal de baja temperatura ($\approx 112^\circ\text{C}$, [2]) para la región de Sierra de Famatina.

Referencias

- [1] Brodtkorb, M. K.; Crosta, S. *Revista De La Asociación Geológica Argentina*, **2010**, 67, 2, p. 272-277.
[2] Simon, G.; Essene, E. J. *Economic Geology*, **1996**, 91, p. 1183-1208.



RESÚMENES MODALIDAD POSTERS

DETERMINACIÓN DEL MECANISMO CITOTÓXICO Y LA ACTIVIDAD ANTIMETASTÁSICA DE UN COMPLEJO METÁLICO DE Zn(II)

Agustín Actis Dato¹, Luciana Naso¹, Valeria Martinez², Evelina Ferrer¹, Patricia Williams¹

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Boulevard 120 entre 60 y 64, La Plata, Argentina;

² Centro de investigaciones cardiovasculares (CIC), 60 y 120, 1900 La Plata, Argentina.

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

Introducción: En el cáncer de mama triple negativo no se expresan los receptores de estrógeno ni de progesterona (ER y PR), y tampoco se producen altas cantidades del receptor 2 del factor de crecimiento epidérmico humano (HER2), lo que requiere de tratamientos más agresivos. Carbidopa (CD), un fármaco utilizado en el tratamiento de los síntomas de la enfermedad de Parkinson, ha mostrado actividad antioxidante en sistemas acelulares y celulares y actividad antitumoral en las líneas de cáncer de páncreas BxPC-3 y Capan-2 mediante el agonismo del receptor de hidrocarburos de arilos (AhR), al cual se le ha atribuido la regulación tanto positiva como negativa del crecimiento tumoral, dependiendo de la línea celular.

La deficiencia de zinc se ha visto relacionada con un aumento del estrés oxidativo y la aparición de diversas enfermedades; además, el zinc juega un papel importante en la respuesta inmune, los sistemas antioxidantes y los procesos de apoptosis.

Previamente fue reportada la síntesis, caracterización y la interacción con la albúmina sérica bovina (ASB) de un complejo de CD y Zn(II) ($[Zn(CD)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, ZnCD), diseñado con el fin de obtener efectos sinérgicos y mejorar la actividad del fármaco mediante el cambio en su estructura [1]. En el estudio actual se presenta la evaluación de los efectos anticancerígenos, mecanismos y los estudios antimetastásicos en la línea celular MDA-MB-231 (triple negativa).

Métodos: La actividad citotóxica de CD y ZnCD se evaluó mediante el ensayo de MTT, y el mecanismo de acción a través de determinaciones de niveles de especies reactivas de oxígeno (EROs), glutatión oxidado (GSSG) y reducido (GSH), potencial de membrana mitocondrial (PMM), y realizando el ensayo de MTT mediante co-incubación con H_2O_2 (especie generadora de EROs) o alfa-naftoflavona (αNF ; un antagonista del receptor AhR). La actividad antimetastásica de los compuestos se evaluó a través de ensayos de migración e invasión *in vitro* en Transwell.

Resultados: La complejación de CD provocó una mejora en su actividad antitumoral y anti-migratoria en la línea MDA-MB-231. Además, a diferencia de CD, ZnCD mostró actividad anti-invasiva. La citotoxicidad no se vio alterada con la co-incubación con αNF , por lo que CD/ZnCD no actuarían sobre los receptores AhR de MDA-MB-231. Los compuestos fueron capaces de disminuir la muerte celular inducida por H_2O_2 , lo que evidencia capacidad antioxidante. Las medidas de EROs, GSH, GSSG y PMM fueron útiles para concluir que la actividad antitumoral de estos compuestos fue debida a la generación de estrés reductivo en las células.

Conclusión: Se encontró que CD ejerció actividad antitumoral en la línea MDA-MB-231 mediante la inducción de estrés reductivo. Sin embargo, la complejación con Zn(II) no solo incrementó su actividad, sino que también resultó en efectos anti metastásicos. Estos hallazgos podrían sugerir un tratamiento alternativo para el cáncer de mama triple negativo.

Referencias

[1] Actis Dato, A.; Martínez, V.R.; Ferrer E.G; Williams P.A.M. V Jornadas de Química Inorgánica Prof. Aymonino, 17-18 octubre 2022.

A NEW COPPER(II) COMPLEX-LOADED EUDRAGIT® NANOPARTICLES AGAINST TRIPLE-NEGATIVE BREAST CANCER CELLS

Tugce Boztepe^{1,2}, **Aldana Sólamo**^{3,4}, **Tatiana Goldberg**³, **Lucía Santa María de la Parra**¹,
German Islán², **Mariana Callero**^{3,4}, **Ignacio León**^{1,5}

¹CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, Asociado a CIC), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata 1900, Argentina; ²Laboratorio de Nanobiomateriales, CINDEFI—Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, La Plata B1900, Argentina; ³Universidad de Buenos Aires, Instituto de Oncología Ángel H. Roffo, Área Investigaciones; ⁴Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET; Cátedra de Fisiopatología, Departamento de Ciencias Biológicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata 1900, Argentina

Correo electrónico de contacto: tugceboztepe@gmail.com

Platinum-based drugs are commonly used due to their effectiveness and ability to target various types of cancers. However, over time, cancer cells can develop drug resistance, making the treatment less effective [1]. Additionally, these drugs can have high toxicity and cause harmful side effects in patients. On the other hand, copper-based complexes have attracted attention as potential alternatives. Early in vitro and in vivo studies have shown that they may have promising antitumor activities, offering a potentially effective and less toxic option for cancer treatment [2]. Drug delivery systems offer significant benefits in cancer treatment by enhancing the delivery of therapeutics, reducing side effects, and improving drug efficacy and bioavailability at tumor sites [1]. Eudragit polymers are widely used in drug delivery systems due to their versatility in controlling the release profile of drugs, offering protection to active compounds, and enhancing targeted delivery to specific areas of the body [3]. Our group has previously synthesized and reported a novel copper [Cu(N-N-Fur)(NO₃)(H₂O)] complex (CuL1) that exhibited anticancer activity against osteosarcoma cells [4]. Nanoparticles composed of Eudragit® E100 and S100 loaded with CuL1 (ES-CuL1) were produced using the nanoprecipitation method followed by ultrasonication. The results indicated that ES-CuL1 exhibited significantly greater cytotoxicity against MDA-MB-231, 4T1, and Hs 578T TNBC cells compared to free CuL1 at 0.75 μ M (4T1:67 \pm 10% ES-CuL1 vs. 94 \pm 4% CuL1; Hs 578T:84 \pm 5% vs. 109 \pm 6%, $p < 0.05$) and at 2 μ M on MDA-MB-231:41 \pm 6% vs. 60 \pm 3%). Additionally, ES-CuL1 resulted in a higher number of apoptotic cells than free CuL1 in all cell lines. Clonogenic assays also demonstrated a significant reduction in clonogenic capacity with the ES-CuL1 compared to free CuL1 at 0.5 μ M in MDA-MB-231, 4T1, and Hs 578T cells (MDA-MB-231:0.01 \pm 0 ES-CuL1 vs. 0.87 \pm 0.06 CuL1; 4T1:0.72 \pm 0.07 vs. 0.93 \pm 0.08; Hs 578T:0.90 \pm 0.06 vs 70.4 \pm 0.03 $p < 0.05$). These findings indicated that the ES-CuL1 nanoformulation may be a more effective treatment for TNBC compared to free CuL1.

Referencias

- [1] Boztepe, T.; Castro, G. R.; León, I. E. *Int. J. Pharm.*, **2021**, 605, 120788.
- [2] da Silva, D. A.; De Luca, A.; Squitti, R.; Rongioletti, M.; Rossi, L.; Machado, C. M. L.; Cerchiaro, G. *J. Inorg. Biochem.*, **2022**, 226, 111634.
- [3] Patra, C. N.; Priya, R.; Swain, S.; Kumar Jena, G.; Panigrahi, K. C.; Ghose, D. *Futur. J. Pharm. Sci.*, **2017**, 3, 33–45.
- [4] Santa María de la Parra, L.; Romo, A. I. B.; Rodríguez-López, J.; Nascimento, O. R.; Echeverría, G. A.; Piro, O. E.; León, I. E. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 4925–4938.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FUNCIONAL DE UN NUEVO COMPLEJO BIOMIMETICO DE LA Cu-Zn SOD

Micaela Bruno,¹ Verónica Daier,^{1,2} Diego Moreno^{1,2}

¹Instituto de Química de Rosario. Ocampo 200-298, S2000EXF, Rosario, Argentina; ²Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531 S2002LRK, Rosario

Correo electrónico de contacto: brunomicaela96@gmail.com

El estrés oxidativo patológico se origina cuando existe un desbalance entre la generación de especies reactivas de oxígeno y la capacidad de los sistemas biológicos para neutralizarlas eficazmente. Estas especies son moléculas altamente reactivas derivadas del oxígeno durante el metabolismo aeróbico, e incluyen al anión radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) como la principal fuente. Este radical puede generar otras moléculas oxidantes que causan daños severos a nivel celular y contribuyen al desarrollo de enfermedades neurodegenerativas como el Parkinson y el Alzheimer. Las enzimas superóxido dismutasas (SOD), catalizan la transformación del $O_2^{\cdot-}$ en O_2 y H_2O_2 . Sin embargo, el uso terapéutico de SOD exógena presenta inconvenientes, como su tamaño molecular, baja permeabilidad celular y corta vida media. En respuesta a estas limitaciones, se han explorado alternativas como los complejos biomiméticos, catalizadores antioxidantes de bajo peso molecular diseñados para imitar la función de la SOD, entre ellos, complejos de Cu (II) con bases de Schiff. [1] Estos complejos pueden verse afectados por problemas de estabilidad en solución, incluyendo la hidrólisis, la disociación del metal y la formación de oligómeros. Para superar estos desafíos, se ha investigado el uso de sílicas mesoporosas, materiales que ofrecen alta estabilidad mecánica y química, así como gran área superficial y estructura porosa controlable sintéticamente. El encapsulamiento de los biomiméticos en sílicas no solo mejora su estabilidad, sino que también puede potenciar su actividad catalítica. [2]

En este trabajo se sintetizó y caracterizó un complejo de cobre con el ligando N,N'-bis(piridina-2-ilmetileno)1,4-butanodiamina, con gran flexibilidad y capacidad de adaptarse a reordenamientos geométricos durante la catálisis. Se determinaron sus propiedades electroquímicas, que indicaron la capacidad para dismutar el $O_2^{\cdot-}$ y su estabilidad en diferentes solventes. La actividad catalítica tipo SOD fue evaluada usando el método indirecto de inhibición de la reducción de Nitro Blue Tetrazolium (NBT) por el $O_2^{\cdot-}$, obteniéndose una constante catalítica de $2,36 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dos órdenes menor que la de la enzima nativa ($\sim 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Este complejo muestra una actividad casi 10 veces mayor que otros complejos ya probados, como por ejemplo el $[Cu(py2pn)]^{2+}$, que presenta una cadena carbonada de $-(CH_2)_3-$ y una actividad del orden de 10^6 . [1] Además, el complejo fue encapsulado en una sílica mesoporosa tipo SBA-15, manteniendo su estructura y mejorando su estabilidad a pH fisiológico, lo cual fue confirmado por espectroscopía IR, EPR y UV-Vis, así como mediante técnicas de SEM, TEM y análisis de adsorción/desorción de N_2 para evaluar la morfología y las características texturales. La constante catalítica del material híbrido fue de $1,03 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, confirmando su actividad antioxidante.

Estos estudios destacan la importancia del diseño de complejos miméticos del sitio activo de las SOD nativas, y subrayan el potencial de los materiales mesoporosos para mejorar su estabilidad, ofreciendo interesantes posibilidades para su aplicación en el desarrollo de agentes antioxidantes para uso biomédico y farmacéutico.

Referencias

[1] Richezzi, M. *et al. Eur J Inorg Chem.*, **2022**, 8; 3-2022; 1-12

[2] Patriarca, M. *et al. Microporous and Mesoporous Materials.*, **2019**, 279, 133–141

CATALIZADORES BASADOS EN ZIRCONIA IMPREGNADOS CON TPA PARA LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

José L. Buitrago, María L. Barbelli, Mónica L. Casella, Ileana Daniela Lick, Luis R. Pizzio

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CIC), 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

Correo electrónico de contacto: josebuitrago@quimica.edu.ar

El uso de biomasa lignocelulósica como fuente de energía se basa en procesos termoquímicos y bioquímicos. Los procesos termoquímicos, como la pirólisis, descomponen la biomasa en ausencia de oxígeno, generando un bio-líquido con aplicaciones industriales limitadas por su baja selectividad y eficiencia [1,2]. Para mejorar estos aspectos, se utiliza la pirólisis catalítica, que emplea catalizadores como la zirconia (ZrO_2), mejorando la eficiencia mediante cambios en las propiedades químicas y físicas del catalizador [3]. Esta técnica incrementa la selectividad, facilitando la obtención de productos de mayor valor añadido y ampliando las aplicaciones industriales.

En este trabajo se presentan materiales basados en ZrO_2 preparados mediante la técnica de sol-gel, con la adición de nano-esferas uniformes de SiO_2 (30% p/p) preparadas con el método Stöber como un formador de poros. La plantilla de SiO_2 se retiró mediante lavados con NaOH y ultrasonido, para luego proceder a su impregnación de este material (denominado ZS30) con diferentes porcentajes de ácido tungstofosfórico (TPA) 10, 20, 30 y 40% p/p y posterior calcinación a 450 °C durante 2 h, denominados ZS30T10, ZS30T20, ZS30T30 y ZS30T40, respectivamente. La caracterización mediante SEM del material ZS30 evidenció la remoción de las nano-esferas de sílice, lo cual se confirmó también mediante FT-IR por la desaparición de las señales características de la plantilla de SiO_2 luego del tratamiento con OHNa. La influencia de la adición del formador de poros y de la impregnación de ZS30 con TPA en el área superficial y la porosidad del material se determinó a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 , observándose que los valores de S_{BET} disminuyen drásticamente al realizar la impregnación de ZS30, hasta el 90% en los materiales con mayor contenido de TPA. Respecto a la acidez de los materiales, la misma fue determinada mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina, evidenciándose un incremento de la fuerza y el número de sitios ácidos al aumentar el contenido de TPA presentando hasta 110 U/mV respecto al soporte en el material con mayor impregnación.

Finalmente, los materiales evaluados en los ensayos de pirólisis mostraron que el rendimiento hacia la fracción líquida disminuye respecto a la obtenida en ausencia de catalizador desde 22 al 15%. Esta disminución es acompañada con un aumento en la fracción gaseosa, la cual está formada por H_2 , CO, CO_2 e hidrocarburos livianos. Al evaluar la composición de los biolíquidos mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas se encontró que en los ensayos con catalizadores se presentaron compuestos oxigenados de cadena corta, principalmente acetol y ácido acético, a expensas de la ruptura de compuestos más grandes, tales como los furanos. El aumento de la concentración de TPA genera un mayor grado de ruptura de los enlaces de las moléculas durante el contacto del vapor por el lecho catalítico. Estos biolíquidos de cadena corta pueden ser valorizados utilizándolos en reacciones de obtención de hidrógeno mediante reformado con vapor de agua.

Referencias

- [1] Zhang, Y.; Wong, W.T.; Yung, K.F. *Appl Energy* **2014**, 116, 191–198.
- [2] Collard, F.-X.; Blin, J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 38, 594–608.
- [3] Zhang, Y.; Liang, Y.; Li, S.; Yuan, Y.; Zhang, D.; Wu, Y.; Xie, H.; *Fuel* **2023**, 347.

DOPAJE DE ESTRUCTURAS TIPO FLUORITA PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES METÁLICOS ALTAMENTE ESTABLES EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL

Daniela Correa-Muriel,¹ Paula Osorio-Vargas,² Ileana Lick¹, Mónica Casella¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CIC PBA), 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina;

² Instituto de Química de Recursos Naturales (IQRN), Universidad de Talca, Avenida Lircay Casilla 747, Talca 3341717, Chile.

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

Un desafío importante en el uso catalizadores metálicos soportados en reacciones térmicas es la desactivación causada por la sinterización de las nanopartículas metálicas y la formación de depósitos de carbono. En este sentido, se ha explorado la “exsolución” como una alternativa de síntesis que incrementa la estabilidad del catalizador al aumentar la interacción metal-soporte. Este método permite disolver cationes reducibles presentes en una red de óxido bajo un tratamiento de reducción. Las estructuras tipo fluorita como el CeO_2 han sido poco estudiadas como precursoras en este método, pero han llamado la atención debido a su alta movilidad de oxígeno que favorece el proceso de exsolución [1]. En el presente trabajo se estudió el efecto de dopar CeO_2 con Fe, Ti y Al en la exsolución de partículas de Ni. Los materiales fueron preparados mediante el método de Pechini y se estudiaron mediante XRD y RAMAN, además, se estudió la tensión de red mediante el gráfico Williamson-Hall.

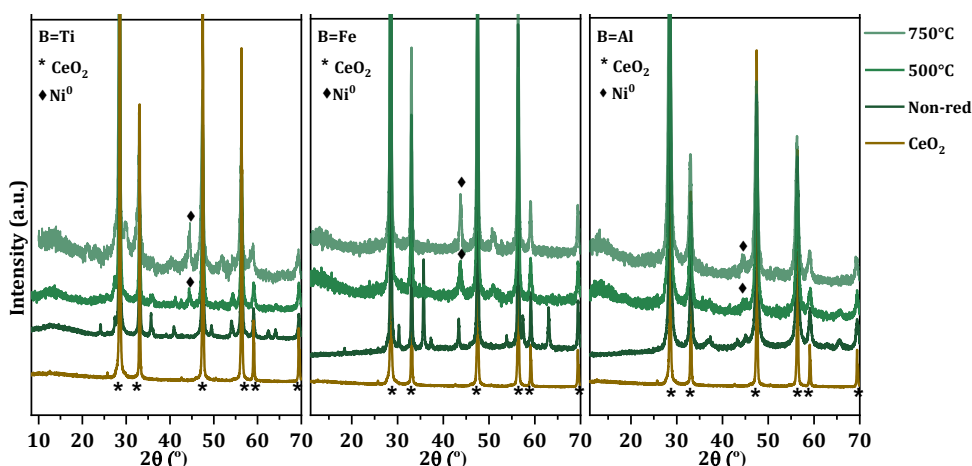


Figura 1. Patrones XRD de $\text{Ce}_{0.5}(\text{Ni}_{0.38}\text{B}_{0.62})_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ sin reducir y reducidas a 750 o 500°C.

Los patrones de difracción confirmaron la formación de estructuras tipo fluorita, además de pequeñas fases oxídicas segregadas. Después del tratamiento de reducción, se observó en todos los casos una típica fase correspondiente a Ni^0 evidenciando el proceso de exsolución. El gráfico Williamson-Hall mostró mayor tensión de red en los catalizadores dopados con Al y Fe reducidos a 750°C respecto a CeO_2 , mientras que los RAMAN de todas las estructuras mostraron un corrimiento de la señal de Ce y una señal correspondiente a vacancias de oxígeno, demostrando así cambios estructurales en la fluorita debidos al dopaje.

Referencias

[1] Carillo, A. J.; López-García, B; Delgado-Galicia B.; Serra, J.M., Chemical Communications., **2024**

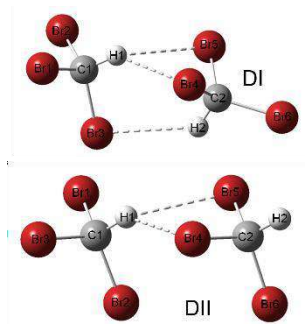
AISLAMIENTO DE AGREGADOS DE BROMOFORMO EN MATRICES CRIOGÉNICAS DE GASES INERTES

Michelle T. Custodio Castro, Marcos I. Leone, Luciana M. Tamone, 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: mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

El bromoformo, CHBr_3 , es el compuesto bromado más abundante en la atmósfera [1]. Proviene tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Esta especie ha sido recientemente identificada como muy eficiente en la depleción de ozono [2], por lo que se ha propuesto la necesidad de incluirla en los modelos del clima. Por otra parte, se sabe que la formación de aerosoles mediante la conversión de gas a partícula juega un papel importante en el clima, particularmente por su contribución a la formación de núcleos de condensación de nubes, y con alto impacto en la salud humana.



En este trabajo se estudiaron agregados de dos y tres moléculas de bromoformo, considerados como las semillas de agregados de mayor tamaño. Dímeros y trímeros de bromoformo y de deuterobromoformo fueron aislados en matrices criogénicas de gases inertes a temperaturas cercanas a 10 K e identificados mediante espectroscopia FTIR. Para ello se realizaron mezclas de $\text{CH(D)Br}_3\text{:Ar}$ y $\text{CH(D)Br}_3\text{:N}_2$ en diferentes

Figura 1. Dímeros optimizados con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

proporciones. Al aumentar la concentración de bromoformo en la mezcla se favorece la formación de agregados, lo que constituye una herramienta fundamental para la correcta asignación. También se realizaron *annealings* o recocidos de las matrices formadas. En este caso se favorece la difusión molecular en la matriz, y por lo tanto se incrementan las señales originadas en agregados, lo que permite confirmar la asignación propuesta.

Se optimizaron las estructuras de dímeros y trímeros de CHBr_3 y CDBr_3 con métodos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y MP2 con diferentes funciones bases. Se encontraron dos estructuras diméricas (Figura 1) y dos correspondientes a trímeros (Figura 2). A partir de la comparación de los espectros FTIR experimentales y los calculados fue posible la identificación de agregados moleculares de 2 y 3 moléculas de bromoformo.

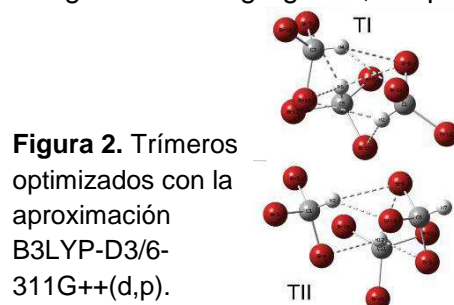


Figura 2. Trímeros optimizados con la aproximación B3LYP-D3/6-311G++(d,p).

Agradecimientos. Al CONICET (PUE-22920170100053CO y PIP-342), la UNLP (UNLP 11/X971) y la ANPCyT (2020-3746) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Jesswein, M.; Fernandez, R. P.; Berna, L.; Saiz-Lopez, A.; Groob, J. U.; Hossaini, R.; Apel, E.C.; Hornbrook, R. S.; Atlas, E.L.; Blake, D. R.; Montzka, S.; Keber, T.; Schuck, T.; Wagenhauser, T. *Atmos. Chem. Phys.*, **2022**, 22, 15049.
- [2] Villamayor, J.; Iglesias-Suarez, F.; Cuevas, C. A.; Fernandez, R.P.; Li, Q.; Abalos, M.; Hossaini, R.; Chipperfield, M. P.; Kinnison, D. E.; Tilmes, S.; Lamarque, J. F. *Nat. Clim. Change*, **2023**, 13, 554-560.

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ANTITUMORAL Y DE MECANISMOS DE ACCIÓN DE NUEVAS METALODROGAS DE COBRE(II) SOBRE UNA LÍNEA CELULAR DE CÁNCER DE MAMA TRIPLE NEGATIVO

Olivia Espindola Moreno¹, Fagner da Silva Moura², Nicolás A. Rey², Ignacio E. Leon^{1,3}

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

²Departamento de Química, Pontificia Universidad Católica de Río de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil;

³Catedra 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: espindolaoliviam00@hotmail.com

El cáncer de mama triple negativo es uno de los más agresivos y metastásicos, representa aproximadamente el 15% de los casos de cáncer de mama. La terapia actual trae aparejada una serie de efectos adversos que generan un mal pronóstico en las pacientes [1], por lo cual surge la necesidad de investigar nuevas estrategias terapéuticas.

El objetivo del trabajo es la evaluación in vitro de la actividad antitumoral de dos complejos de cobre(II) con hidrazona, [Cu(HL)Cl]·H₂O (para abreviar, Cu1), y el dímero [CuL(i-PrOH)]₂ (para abreviar, Cu2), sobre una línea celular tumoral humana de cáncer de mama triple negativo (MDA-MB-231) en monocapa (2D), incluyendo estudios sobre los posibles mecanismos de acción del compuesto más activo.

Cu1 afectó negativamente la viabilidad celular con un IC₅₀ de $2,02 \pm 0,06 \mu\text{M}$, al igual que Cu2, con un IC₅₀ de $1,30 \pm 0,10 \mu\text{M}$, con lo cual, según Santini et al, clasifican como potentes agentes anticancerígenos (agentes de cobre con IC₅₀<10 μM) [2]. Mediante un ensayo clonogénico se demostró que Cu2 inhibe la proliferación celular a partir de 0,25 μM . Además, Cu2 indujo la generación de apoptosis en las concentraciones determinadas via citometría de flujo. Por otro lado, Cu2 aumentó la producción de ERO a partir de 5 μM , medida obtenida mediante la oxidación de la sonda dihidrorodamina 123 (DHR) [3] y posteriormente respaldada mediante ensayos de viabilidad celular utilizando secuestradores de ERO. Por último, se demostró que Cu2 disminuye la cantidad de células madre cancerígenas (CMC), identificadas mediante una alta expresión de CD44 y una baja expresión de CD24, marcadores de superficie celular característicos [4].

La sumatoria de los resultados obtenidos sugieren que el complejo Cu2 es un potencial candidato para futuros estudios en modelos celulares 3D con el fin de estudiar su eficacia en modelos más complejos como paso previo a ensayos in vivo.

Referencias:

- [1] Al-Mahmood S.; Sapiezynski J.; Garbuzenko, O.B.; Minko T. *Drug Delivery Transl. Res.*, **2018**, 8, 1483-1507.
- [2] Santini C; Pellei M.; Gandin V.; Porchia M.; Tisato F.; C. Marzano C., *Chem. Rev.* 114, **2014**, 815-862.
- [3] Kooy N.W.; Royall J.A.; Ischiropoulos H.; Beckman J.S. *Biol Med.*, **1994**, 16, 149-56.
- [4] Li W.; Ma H.; Zhang, J.; Zhu L.; Wang C.; Yang Y.. *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 1-15.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO METÁLICO DE ZINC(II) CON UNA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE SULFANILAMIDA Y ACETILACETONA COMO INHIBIDOR DE FOSFATASA ALCALINA

Gisela M. Gaddi, Luciana G. Naso, Evelina G. Ferrer

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

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

La fosfatasa Alcalina (FAL) es una enzima que cataliza la desfosforilación de sustratos fosforilados. Se encuentra involucrada en rutas metabólicas, ya que presenta isoformas en distintos tejidos, una de ellas es FAL tisular no específica (FALTNE); la cual contribuye al incremento de fosfato inorgánico en los depósitos de hidroxapatita durante el proceso de mineralización ósea.

Se sabe que una sobreexpresión patológica de FALTNE, desarrolla una exacerbada calcificación en tumores, perpetuando su subsistencia. Existen ejemplos en la literatura que muestran a las sulfonamidas con la capacidad de inhibir a FALTNE, uno de ellos es una base de Schiff derivada de dicho compuesto con acetilacetona (BS) [1].

En un trabajo anterior, se evaluó la cinética enzimática de FAL en presencia o ausencia de BS empleando la reacción colorimétrica de la desfosforilación de p-Nitrofenol por medio de espectroscopía UV-Visible y se determinaron los parámetros cinéticos que nos permitieron concluir que este compuesto es un inhibidor mixto de la enzima [1]. Se determinó además que la sulfonamida (Sulfa) no es capaz de inhibir la enzima.

Sobre la base de estos resultados, se propuso sintetizar y caracterizar un complejo metálico con Zn(II) derivado de BS (ZnBS), compararlo con el complejo ZnSulfa con la finalidad de analizar en un futuro si presentan la capacidad inhibitoria sobre FAL y realizar un análisis de relación estructura-actividad.

El complejo ZnBS se preparó combinando 1 mol de BS con 0,6 moles de ZnCl_2 bajo reflujo durante 1 hora. Tras enfriar la mezcla a temperatura ambiente y ajustar el pH a 10,4, se obtuvo un precipitado blanco, el cual fue lavado varias veces y secado en estufa. El complejo ZnSulfa se preparó de acuerdo con la literatura [2].

Ensayos preliminares permiten sugerir la fórmula química mínima del complejo. Caracterizaciones: (i) Espectroscopía FTIR., las mayores modificaciones en el espectro se presentan para las bandas de los modos combinados (δNH (acetato) + νCC (acetato) + νCO (acetato) + νCN) sugiriendo coordinación del Zn a través de los grupos $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{NH}$ de BS. (ii) Determinación analítica de Zn (ensayo del Zincon) Se realizó una medición en UV-Visible a 620 nm utilizando una curva de calibración con ZnCl_2 en concentraciones de 0 a 40 μM para determinar la cantidad de zinc en el complejo. (iii) Titulación Espectrofotométrica: Se evaluaron soluciones con diferentes relaciones molares ligando:metal, BS:M (0-10 L/M) a pH 10,4, midiendo la absorbancia en toda la región espectral UV-visible para identificar la relación molar óptima, (iv) Estabilidad: se verifica por UV-Visible en DMSO, el complejo con bandas a 340 nm, 285 nm y 270 nm se mantiene estable durante 1 hora de medición. Los resultados preliminares sugieren que ZnBS presenta una fórmula química mínima con una relación molar de 2:1 (BS:Zn).

Referencias

- [1] Gaddi, G.M.; Caro-Ramírez, J.Y.; Antonena, Y.B.; Franca, C.A; Martínez Heredia, L.; Lavecchia, M.; Williams, P.A.M.; Ferrer, E.G. *ChemistrySelect*, **2024**, 9, e202401342.
- [2] Benmebarek, S.; Boudraa, M.; Bouacida, S.; Merazig, H.; Dénès, G. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **2014**, 70, m28-m9.

ELIMINACION DE IBUPROFENO MEDIANTE PEROXIMONOSULFATO ACTIVADO CON HIDROXIAPATITA

Romina Goenaga¹⁻², **Verónica N. Scheverin**¹⁻², **María F. Horst**¹⁻², **Verónica L. Lasalle**¹⁻², **Mariana Álvarez**¹⁻²

¹ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina ² INQUISUR-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

Correo electrónico de contacto: romina.goenaga@uns.edu.ar

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Hap) es un compuesto ampliamente disponible en la naturaleza y no presenta toxicidad. Si bien existen numerosos estudios que corroboran que este material modificado con ciertos metales, en particular cobalto, ha resultado ser un catalizador eficiente en la activación de peroximonosulfato (PMS) para la degradación de contaminantes orgánicos, mediante procesos de oxidación avanzada (POA), hay escasos reportes que estudien la potencial aplicación del material puro en este tipo de reacciones [1]. La presencia de carbonato de calcio y grupos hidroxilo en la superficie, así como grupos fosfatos dentro de la Hap le podrían conferir propiedades catalíticas para la activación de PMS que merecen ser evaluadas más profundamente. Es por esto que el objetivo de este trabajo se centra en evaluar la capacidad catalítica de la hidroxiapatita como catalizador para la degradación de ibuprofeno (IBU) a través de POA, utilizando PMS como agente oxidante. La Hap se sintetizó siguiendo una metodología hidrotermal modificada [2]. Se caracterizó por difracción de rayos X, análisis TG, microscopia SEM-EDS, TEM y espectroscopia FTIR. Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en una cuba con camisa de vidrio conectada a un baño de agua termostatzado a 30 °C, con una solución acuosa de IBU de 40 ppm. Las reacciones se continuaron al menos 6 hs o hasta consumo completo de oxidante, sin ajuste de pH. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo establecidos previamente, las cuales se filtraron utilizando una jeringa equipada con un filtro de acetato de celulosa (0,22 µm). El líquido filtrado se sometió a análisis espectrométrico UV-Vis ($\lambda = 200\text{-}600\text{ nm}$) y por espectrometría de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 219,8\text{ nm}$, $\lambda_{\text{emi}} = 250\text{-}700\text{ nm}$). Se llevaron a cabo ajustes en las condiciones experimentales variando la masa de catalizador y PMS utilizado. El porcentaje de mineralización se evaluó mediante la medición del carbono orgánico total en la solución inicial de IBU y en los líquidos residuales de reacción. Bajo las condiciones estudiadas, los resultados obtenidos en este estudio son prometedores, ya que se ha logrado alcanzar porcentajes de mineralización significativos (40%) con la relación en masa 3:1 PMS: Hap, utilizando un material que es amigable con el medio ambiente, fácilmente accesible y que no presenta riesgos asociados a la generación de lixiviados metálicos. Como, la Hap es conocida por su capacidad de intercambio de cationes, permitiendo la inmovilización estable de metales pesados, se preparó además un catalizador basado en hidroxiapatita impregnada con cobalto mediante un método sencillo, con el fin de comparar y optimizar el rendimiento catalítico y ampliar las aplicaciones de la Hap en la degradación de contaminantes orgánicos.

Referencias

- [1] Haiyan, J.; Yi, D.; Hao, L.; Aihe, W. *Journal of Water Process Engineering*, **2023**, 55, 104207.
- [2] Sadat-Shojai, M.; Khorasani, M.T.; Dinpanah-Khoshdargi, E.; Jamshidi, A. *Acta Biomater*, **2013**, 9, 7591–7621.

OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE ARCILLAS

Maximiliano R. Gonzalez, Elena I. Basaldella

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco (CINDECA) (CIC-UNLP-CONICET) 47 n° 257

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

Las zeolitas son materiales microporosos con una estructura cristalina tridimensional formada por tetraedros de silicio y aluminio, interconectados por átomos de oxígeno, que les confiere propiedades como alta porosidad, estabilidad térmica y capacidad de intercambio iónico. La síntesis de zeolitas a partir de materias primas naturales, como las arcillas, es valiosa para desarrollar materiales sostenibles. Sin embargo, la presencia de compuestos inorgánicos insolubles, como el cuarzo, puede complicar el proceso de síntesis, por lo que el pretratamiento adecuado es crucial para eliminar estos compuestos y obtener zeolitas de alta pureza.

En este trabajo se utilizó una arcilla granulada de yacimientos caoliníticos proveniente de Tandil, Buenos Aires. El pretratamiento consistió en un tratamiento térmico primario para aumentar la dureza del material, seguido por un tratamiento con Na_2CO_3 para mejorar su reactividad. Las arcillas pretratadas se sometieron a síntesis hidrotérmica con NaOH , NaAlO_2 y H_2O en un reactor a diferentes tiempos y temperaturas. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas para evaluar la formación de zeolita A y la reducción de impurezas como el cuarzo.

Los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) mostraron que la arcilla natural contenía picos de aluminosilicatos, cuarzo, cristobalita y anatasa. Tras el primer pretratamiento térmico, no se observaron cambios significativos en los picos de cuarzo, pero sí se redujo la intensidad de los picos asociados a calcita, halloysita y caolinita. En la segunda etapa del pretratamiento con Na_2CO_3 , aparecieron nuevos picos de low-carnegieita y nefelina, sugiriendo que parte de las fases iniciales se transformaron en polimorfos que facilitan la síntesis de zeolitas.

Durante la síntesis hidrotérmica, las muestras tratadas a 850°C mostraron una mayor conversión en zeolita A, alcanzando un 84% luego de 6 horas de reacción. El contenido de cuarzo en las muestras finales fue inferior al 3.5%, lo que demuestra una reducción efectiva de las impurezas. Las micrografías SEM confirmaron la presencia de cristales cúbicos de zeolita A, con tamaños de aproximadamente $3\text{-}4\ \mu\text{m}$, distribuidos uniformemente sobre las partículas de arcilla.

La optimización del pretratamiento permitió una reducción significativa del contenido de cuarzo en las arcillas, mejorando su reactividad y facilitando la obtención de zeolita A con alta pureza. Los resultados muestran que es posible alcanzar altas conversiones de zeolita A bajo condiciones controladas, con un bajo nivel de impurezas. Este enfoque ofrece una metodología eficiente para la producción de zeolitas a partir de arcillas pretratadas, con aplicaciones potenciales en diversas áreas tecnológicas e industriales.

INFLUENCIA DEL CAMBIO DEL SOLVENTE Y CANTIDAD DE PRECURSOR EN LA SÍNTESIS DE $\text{SiO}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y$

Emeli Guerra,¹ Ana Laura Di Virgilio,¹ Pablo M. Arnal²

¹CEQUINOR, Blvd. 120 N° 1465, La Plata, Argentina; ²CETMIC, Camino Parque Centenario y 508, La Plata, Argentina.

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

La síntesis de 1 g de partículas coloidales esféricas con estructura núcleo-cáscara cuya distribución de diámetros es monodispersa (500 nm) requiere formar una cáscara con un espesor nanométrico en cada una de las aproximadamente 1×10^{13} partículas (¡10 billones de partículas!). Un trabajo reciente reportó una síntesis de partículas $\text{SiO}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y$ [1]. Aunque ese trabajo ofrece una síntesis más sencilla y verde que trabajos previos, requiere el uso de etanol absoluto y aprovecha sólo parte del precursor de hierro usado en la construcción de la cáscara nanométrica.

En este trabajo, investigamos con un diseño factorial 2^2 la influencia de dos factores (el alcohol usado como solvente y la cantidad de hierro usada como precursor) sobre la formación de las partículas $\text{SiO}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y$. Investigamos la influencia de reemplazar etanol absoluto por etanol 96° y de cuadruplicar la cantidad de precursor de hierro en la síntesis sobre el diámetro de las partículas formadas.

Un diseño factorial implica realizar cuatro síntesis. Cada síntesis se realizó por duplicado. La distribución de diámetros fue calculada a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido con un procedimiento desarrollado *ad hoc*. Los datos fueron analizados con un ANOVA ($\alpha = 0,20$) con ayuda del software Infostat [2]. Distribución normal e independiente de los errores, así como igualdad de varianzas fueron comprobados con Q-Q plot y test de Fischer (2 colas, $\alpha = 0,05$), respectivamente.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que (a) el cambio de etanol absoluto por etanol 96°, (b) el cuadruplicado de la concentración del precursor de hierro y (c) ambos cambios simultáneos no influyen significativamente sobre el diámetro de las partículas formadas (ANOVA, p-valor > 0,20). Estos resultados permiten concluir dos ideas importantes. Primero, podemos usar un solvente mucho más barato en la síntesis sin afectar la formación de la cáscara. Este ahorro es una importante ventaja a la hora de sintetizar. Segundo, la formación de la cáscara parece tener un cuello de botella en su formación que no es la cantidad de hierro disuelto en el solvente. En el solvente de la dispersión permanece una considerable cantidad de hierro.

En resumen, este trabajo muestra que es posible abaratar la síntesis de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y$ al reemplazar etanol absoluto por etanol 96°. Además, sugiere que la cáscara de Fe_xO_y se forma con un mecanismo complejo en el cual la concentración de hierro tiene poca influencia sobre el espesor de la cáscara.

Referencias

- [1] Leis, F.; Long, L. A.; Di Virgilio, A. L.; Arnal, P. M. *J Solgel Sci Technol*, 98, 3, pp. 541–548, **2021**. DOI: 10.1007/s10971-021-05521-1.
- [2] Di Rienzo, J. A.; Casanoves, F.; Balzarini, M.; Gonzalez, L.; Tablada, M.; Robledo, C. W. *InfoStat. Software estadístico. Versión estudiantil*, **2014**. [Online]. Available: <http://www.infostat.com.ar/>

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y LA BIOCOMPATIBILIDAD DE UN NUEVO COMPOSITE FORMADO POR UNA MEZCLA DE FOSFATOS DE CALCIO Y UN 1,5 % DE PVA COMO SUSTITUTO DEL TEJIDO ÓSEO

Anuradha Mahanty¹, Ranbir Kumar¹, Deep Shikha¹, José R. Guerra-López^{2,3}

¹*Department of Chemistry, Birla Institute of Technology, Mesra, Ranchi-835215, Jharkhand, India;*

²*Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, Ruta 5 y 7, CC 6700, Luján, Argentina.*

³*INEDES (CONICET – UNLu), Ruta 5 y Avenida Constitución, Luján, Argentina*

Correo electrónico de contacto: josequerralopez1@gmail.com

El empleo de la hidroxiapatita (HAp) como una biocerámica en el tratamiento de diferentes reparaciones óseas es ampliamente reconocido debido a biocompatibilidad, osteoconductividad y osteogénesis. Sin embargo, sus propiedades mecánicas no son óptimas. Recientemente, a partir de los trabajos que hemos venido realizando en conjunto entre la Universidad de Lujan y el Birla Institute of Technology se ha logrado desarrollar un composite formado por una mezcla de fosfatos de calcio y un polímero hidrófilo con mejores propiedades mecánicas. Este trabajo se muestra las caracterizaciones estructurales y morfológicas realizadas al material sintetizado. El composite obtenido muestra una dureza y mejora en la resistencia a la corrosión en comparación con la Hap. Además, los estudios dieléctricos confirman la naturaleza conductora de las muestras debido al PVA. Por otra parte, el tamaño reducido de los poros de la muestra compuesta sugiere una mayor dureza. Finalmente, la eficacia antimicrobiana contra E. coli y S. aureus es notablemente mayor en composite, lo que demuestra su potencial como posible biomaterial.

ESTUDIO DE LAS ACTIVIDADES ANTIOXIDANTES Y TROMBOGENICIDAD DE UNA NUEVA BIOCERÁMICA FORMADA POR UNA MEZCLA DE FOSFATOS DE CALCIO

Ranbir Kumar¹, Deep Shikha¹, Sanjay K. Sinha², José R. Guerra-López^{3,5}, Neda Aboudzadeh⁴

¹Department of Chemistry, Birla Institute of Technology, Mesra, Ranchi, Jharkhand; ²Department of Physics, Birla Institute of Technology, Mesra, Ranchi, Jharkhand; ³Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, ruta 5 y 7, CC 6700, Luján, Bs. As., Argentina;

⁴School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, PO Box: 163-16765, Tehran, Iran.

⁵INEDES (CONICET – UNLu), Ruta 5 y Avenida Constitución, Luján, Bs.As., Argentina.

Correo electrónico de contacto: joseguerralopez1@gmail.com

La hidroxiapatita (HAP) es el componente principal de la parte inorgánica del tejido óseo, razón por la cual a su potencial aplicación como sustituto del tejido óseo ha sido objeto de múltiples estudios en los últimos 50 años. Este estudio se evalúa la biocompatibilidad de la HAP, profundizando en sus propiedades antioxidantes, trombogénicas y de citocompatibilidad. Con este propósito se sintetizó una HAP mediante el método sol-gel y se sinterizó a 600 °C. Por Drx y espectroscopía IR, se estudió la composición del material sinterizado. La microscopía electrónica de emisión de campo reveló la morfología de la superficie de la cerámica. Utilizando el ensayo DPPH, se evaluó la capacidad del HAP puro y la biocerámica para neutralizar los radicales libres, un símbolo de la actividad antioxidante. Además, los estudios trombogénicos que utilizaron el ensayo de coagulación de la sangre total exploraron la influencia del HAP en la coagulación de la sangre, un factor crucial para la biocompatibilidad. El ensayo MTT se empleó en la línea celular L929 para evaluar más su interacción con células vivas, arrojando luz sobre la citotoxicidad de HAP o la posible mejora de la viabilidad celular.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE ACTIVIDAD SOD DE COMPLEJOS ENCAPSULADOS EN SÍLICA MESOPOROSA

Keila R. Herrera, Diego M. Moreno, Verónica A. Daier

Instituto de Química Rosario, Rosario, Argentina, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531, 2000, Rosario.

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

El anión radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) es una especie reactiva de oxígeno (ERO) que se genera en procesos metabólicos normales, pero cuando se encuentra cantidades excesivas dentro del organismo, puede causar daño en células y tejidos. Esto contribuye a la aparición de diversas enfermedades neurodegenerativas, como Parkinson y Alzheimer, además de cáncer e inflamación. Para contrarrestar estos efectos, las enzimas superóxido dismutasa (SOD), juegan un papel fundamental, catalizando la dismutación del radical superóxido y formando parte del sistema de defensa antioxidante del organismo. Sin embargo, cuando la producción de ERO supera la capacidad de neutralización del sistema antioxidante, se desencadena el fenómeno conocido como estrés oxidativo. Para reducir este daño, se han propuesto tratamientos basados en la administración exógena de SOD. No obstante, la enzima natural presenta limitaciones importantes como su elevado peso molecular, baja permeabilidad celular y corta vida media, lo que ha impulsado la investigación hacia la síntesis de moléculas más pequeñas que imiten tanto la estructura como la actividad catalítica de las SOD. 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. [1]

Para evaluar su actividad SOD, se sintetizaron los compuestos de coordinación $Cu(3-Me-salpn)$ y $[Cu(5-SO_3-salpn)]Na_2$, biomiméticos de la enzima $CuZnSOD$, y se caracterizaron a partir de espectroscopías UV-Visible, infrarroja, absorción atómica y análisis elemental. Posteriormente, se realizó la inmovilización de los mismos en la sílica mesoporosa MSSP, formando materiales híbridos. A partir de espectroscopía infrarroja y fisisorción de nitrógeno, se determinó que los complejos se encapsulan dentro de los poros de la sílica, mientras que, por espectroscopía de resonancia paramagnética, se observó que los materiales híbridos mantienen la geometría del centro metálico del complejo libre. Por otra parte, del estudio del potencial ζ es posible inferir que la carga superficial negativa de la sílica se mantiene con la inmovilización de $Cu(3-Me-salpn)$ y aumenta con la de $[Cu(5-SO_3-salpn)]Na_2$.

La determinación de la actividad superóxido dismutasa se realizó a partir del seguimiento de la reducción de nitro blue tetrazolium (NBT), basado en la competencia de reacción de $O_2^{\cdot-}$ con NBT y el compuesto biomimético. La actividad catalítica de los complejos encapsulados en la sílica fue mayor que la de los mismos libres y las constantes cinéticas se mantuvieron en el orden de $10^{-6} M^{-1} s^{-1}$, tres órdenes menores que la enzima $CuZn-SOD$ nativa.

Estos estudios resaltan que el desarrollo de complejos que imiten el sitio activo de las SOD nativas es una estrategia prometedora para el diseño de agentes terapéuticos basados en miméticos estructurales y funcionales del sitio activo de las enzimas SOD nativas y ponen de manifiesto el prometedor papel de los materiales mesoporosos en la mejora de su estabilidad. [2]

Referencias

- [1] Patriarca, M.; Daier V.; Camí G.; Rivière E.; Hureau C.; Signorella S. *J. Inorg. Biochem.*, **2020**, 207, 111050.
- [2] Patriarca, M.; Lombardelli, M.; Pellegrini N.; Daier, V.; Signorella S. *New J. Chem.*, **2023**, 47, 20800-20806.

CATALIZADORES DE Zr(IV): PREPARACIÓN SIMPLE, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES

Camila M. Loffredo, Mariana Álvarez

INQUISUR / Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

Correo electrónico de contacto: camila.loffredo@uns.edu.ar

El biodiesel es una mezcla de ésteres con características promisorias para emplearse como combustible capaz de reemplazar las fuentes de energía a base de petróleo. El mismo es ambientalmente amigable, biodegradable y no tóxico. Entre sus métodos de producción, la esterificación (reacción entre ácidos grasos y alcohol con un catalizador) se destaca por su simplicidad y rentabilidad, permitiendo el uso de aceites desechados como materia prima. En la esterificación se pueden usar diversos catalizadores, homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores sólidos ácidos son preferibles ya que permiten su reutilización y evitan problemas como la corrosión producida por sus análogos en solución. Si bien la zirconia sulfatada (SZ) ha sido utilizada ampliamente en estas reacciones, su regeneración por calcinación no es completa. El objetivo de este trabajo fue desarrollar materiales de SZ dopados con aluminio, que sean estables y activos para su uso como catalizadores en la esterificación de ácidos grasos libres.

Se sintetizaron mediante molienda mecánica [1] 15 materiales catalíticos diferentes, variando el origen de las especies de zirconio, sulfato y aluminio (Z, S y Al), y la temperatura de calcinación (500, 650 y 900 °C). Estos sólidos se caracterizaron mediante DRX, IR y SEM-EDS y se determinó su actividad en la metilesterificación de ácidos láurico (C12, AL) y cáprico (C10, AC) a 60 °C. El grado de esterificación se determinó a través de CG-FID. Los resultados indicaron que el catalizador calcinado a 500 °C, sintetizado a partir de sulfato de amonio, oxocloruro de zirconio y γ -Al₂O₃ (S(A)Z(Cl)-gAl), presentó los mejores valores de conversión de AL, >98% luego de 60 min. Esto podría deberse a que a mayores temperaturas de calcinación se favorece la pérdida de los grupos S, además de una desestabilización parcial de la fase tetragonal de Z, que podría generar una consecuente disminución del área y los sitios activos del material.

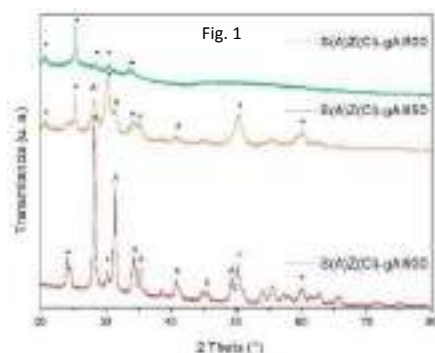


Fig. 1: Perfiles de difracción de S(A)Z(Cl)-gAl calcinado a diferentes temperaturas.

• Al₂(SO₄)₃, * ZrO₂ tetragonal, ^ ZrO₂ monoclinica.

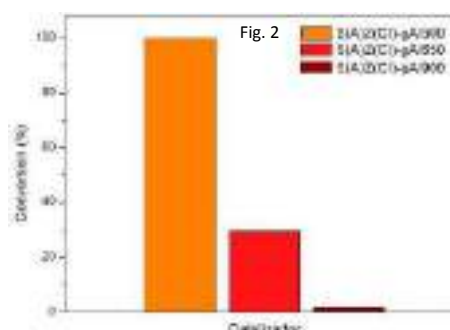


Fig 2: Conversión a éster de AL con S(A)Z(Cl)-gAl calcinado a diferentes temperaturas como catalizador.

Referencias

[1] Rahmani Vahid, B. et. al. *J. Taiwan Inst. Chem.* **2018**, 83, 115–123.

CATALIZADORES ÁCIDOS SOSTENIBLES BASADOS EN BIOCARBONES PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Camila M. Loffredo, Daniel Carribal, Mariana Álvarez

INQUISUR/ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253,
8000, Bahía Blanca, Argentina.

Correo electrónico de contacto: camila.loffredo@uns.edu.ar

La disminución de las reservas de combustibles fósiles y el calentamiento global impulsan la búsqueda de energías renovables, especialmente biocombustibles. Estos son no tóxicos, respetuosos con el medio ambiente y reducen la emisión de compuestos nocivos. El biodiesel, compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos, se obtiene mediante la esterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcohol. Sin embargo, su producción industrial actual consume mucha energía, lo que no es ambientalmente amigable. Por ello, la investigación se enfoca en la búsqueda de nuevos catalizadores ácidos sólidos sostenibles. Estos materiales son insensibles al contenido de ácidos grasos libres, eliminan la necesidad de lavado y facilitan la separación y regeneración del catalizador, reduciendo problemas de corrosión y formación de jabones. Actualmente, el empleo de catalizadores basados en biocarbones (BC) se reporta cada vez más frecuentemente, por sus ventajas vinculadas con el aprovechamiento de residuos de biomasa, bajo costo y facilidad de funcionalización.

En este trabajo se funcionalizó un BC obtenido a partir de la pirólisis de residuos de poda (BCp), a través de un tratamiento simple con H_2SO_4 (BCp-S)¹. El material se caracterizó y se estudió su actividad en la esterificación de diferentes ácidos grasos (AG) modelo: ácido cáprico (C10, AC), láurico (C12, AL) y mirístico (C14, AM), con metanol a 60 °C. El grado de esterificación se determinó a través de CG-FID. Se evaluó la estabilidad del BC en diferentes ciclos de reacción. Asimismo, se analizó la esterificación de una mezcla de AG en las mismas condiciones. Los resultados obtenidos permiten evidenciar que la funcionalización incrementa la acidez del BC y con ello la conversión a ésteres de los AG. Además, se alcanzaron altos grados de esterificación en sucesivos ciclos. El comportamiento en reacción de los AG en la mezcla de fue similar al observado en soluciones individuales, y se confirmó la estabilidad del catalizador en al menos 3 ciclos sucesivos de uso en reacción.

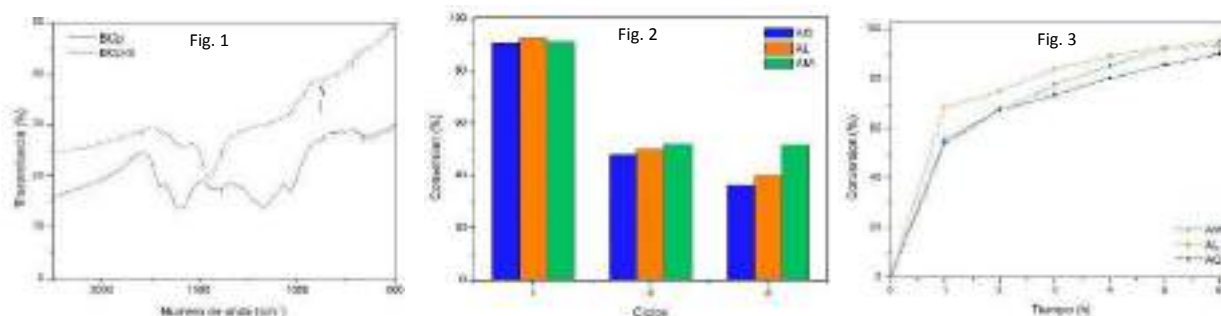


Fig. 1: FT-IR del material pre y post funcionalización. Fig. 2: Conversión a ésteres de ácidos cáprico (AC), láurico (AL) y mirístico (AM) catalizados por BCp-S. Fig. 3: Conversión a ésteres de la mezcla de AG en diferentes ciclos, catalizados por BCp-S.

Referencias

[1] Cao, M. et. al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2023**, 11 (1), 109058.

APORTES PARA UTILIZAR INSUMOS NACIONALES DE MAGNESIO EN SUELOS

Santiago Maluendez,^{1,2} **Mariana Gutiérrez**,^{1,2,3}, **Alan Santamarina**², **María E. Canafoglia**¹

¹ CEQUINOR (CCT-LP, CIC-PBA) Boulevard 120, N°1465; ² FCNyM UNLP-Av. 122 y 60, ³ SEGEMAR-Av. Gral Paz 5445.

Correo electrónico de contacto: santiagomalandez99@gmail.com

El magnesio (Mg) es un elemento químico que por su abundancia en los suelos es considerado esencial para el crecimiento vegetal. Por otra parte, es importante en sistemas biológicos, siendo necesario en diversos procesos. En base a estos conceptos cumple un rol significativo en la actividad agrícola ganadera. En zonas donde se practican cultivos intensivos y los suelos presentan deficiencia en los niveles de Mg, suelen implementarse estrategias de fertilización utilizando como fuentes de Mg, ciertas especies minerales como carbonatos o derivados como óxidos.

En la presente comunicación se reportan actividades realizadas en el marco del aprovechamiento de especies minerales nacionales de relativa abundancia empleadas en diferentes procesos industriales, en algunos de ellos en los que el óxido de magnesio (MgO) es utilizado para ajustar el pH de subproductos de reacción en la producción de agroquímicos.

Se procedió a estudiar dos muestras comercializadas como MgO en polvo, los datos químicos suministrados por los proveedores son escasos y disímiles en ambas muestras. Siendo reportado en ambos casos sólo el porcentaje de MgO. Para la muestra **M1** (de origen nacional) el contenido es de 94% en MgO, mientras que para la muestra importada **M2** es de 90,30%. Otro dato aportado es el Mg activo porcentual con un promedio de 56% y 55,01 % respectivamente.

En primera instancia se realizó un estudio mineralógico mediante Difracción de Rayos X (DRX), dado que el MgO se comercializa en forma de polvo fino no fue necesario su molienda. El difractograma obtenido, permitió identificar tres picos (2,201; 1,489; 1,216); en ambas muestras que se corresponden a periclase (MgO), referencia PDF 01-078.2442.

La diferencia entre ambas muestras es la presencia de otras especies minerales minoritarias que en la M1 corresponden a dolomita (PDF 00-036-042), calcita (PDF 01-083-0578) y magnesita (PDF 01-078-2442). En tanto en M2 la periclase es acompañada por forsterita (01-071-108), magnesita (PDF 01-078-2442) y espinela (PDF 01-082-152).

Así en **M1**, los minerales minoritarios identificados son indicativos de depósitos sedimentarios, mientras que en **M2** la presencia de forsterita indica rocas duras de composición básica (contenido de SiO₂ entre 45 y 52%) [1]. Se realizó una revisión bibliográfica de los yacimientos minerales nacionales de magnesio [2], como posibles fuentes de materia prima.

En esta etapa se están estudiando dolomías provenientes de dos zonas de nuestro país, Olavarría, Provincia de Buenos Aires y Los Berros, San Juan. Siendo estas rocas en ambos casos de origen sedimentario compuestas mayoritariamente por dolomita. Se planifica continuar con los estudios de las rocas mencionadas en ambas localidades a fin de obtener MgO para compararlas con M1 y M2.

Referencias

- [1] Mathur, L., Hossain, S. K. S., Majhi, M. R., & Roy, P. K. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57, **2018**, 112-118
[2] SEGEMAR, **1999**, Magnesio. Publicación Técnica Segemar N°3. UNSAM.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE TiO_2 @PCN Y SU APLICACIÓN EN LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITROBENCENO

Manuela Manrique-Holguín,¹ Juan M. Padró,² Nicolas R. Ronco,² Karina G. Irvicelli,² Jorge A. Donadelli,² Luis R. Pizzio,¹ Julián A. Rengifo-Herrera¹

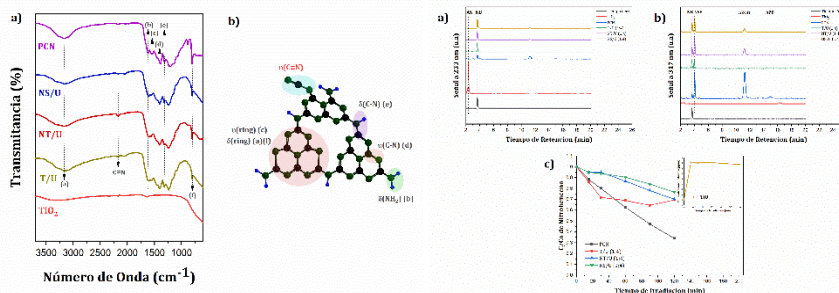
¹Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación y Fotocatálisis (LAPh), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, "Dr. Jorge J. Ronco", CONICET, UNLP, CICPBA; ²CONICET, YPF TECNOLOGÍA S. A. Av. Del Petróleo s/n – (Entre 129 y 143), (1925) Berisso – Buenos Aires, Argentina.

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

El TiO_2 es el fotocatalizador más usado desde principios de los años 70, debido a su alta estabilidad y fácil consecución. Sin embargo, enfrenta varios problemas relacionados a su alta tasa de recombinación de portadores de carga e inhabilidad de absorber luz visible. Para superar esos inconvenientes, se ha planteado en la literatura metodologías para modificarlo, las cuales implican la sensibilización con colorantes, el dopaje, la deposición de metales nobles, la síntesis de materiales nanoestructurados y la formación de heterouniones con semiconductores de baja energía prohibida.

Previamente, nuestro laboratorio ha desarrollado diferentes materiales a base de titania sintetizados por el método sol gel y modificados con urea, encontrándose la formación de materiales compuestos de TiO_2 @PCN. Estos materiales presentan un muy bajo contenido de nitrato de carbono polimerizado (PCN) sin una mejora evidente en la actividad fotocatalítica [1]. Para un mayor entendimiento de los parámetros claves en el diseño y preparación de este tipo de materiales compuestos, se sintetizaron materiales a base de TiO_2 @PCN impregnando urea (en una relación 1:4 (p/p)) sobre la superficie de la titania y calcinando a 450 °C por 1 h. La titania estuvo en forma de nanopartículas o nanoestructuras (nanotubos y nanohojas). Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas como DRX, ATR-FTIR y XPS, para finalmente ser evaluados en la reducción fotocatalítica de nitrobenzénico a anilina en medio alcohólico (isopropanol) a 25 °C bajo iluminación con LEDs de 365 nm y comparándose con los materiales previamente sintetizados por sol gel.

Se encontró que los materiales poseen una mayor formación de PCN polimerizado con un mayor contenido de defectos con relación al PCN puro, derivando posiblemente en una menor actividad fotocatalítica debido a la ausencia de grupos $-\text{NH}_2$. A través de HPLC-DAD se detectaron subproductos de reducción diferentes a la anilina (azocompuestos), demostrando propiedades y mecanismos de transferencia de carga diferentes a los materiales sol gel.



Referencias

[1] Rengifo-Herrera, J.A.; Osorio-Vargas, P.; Pulgarin, C. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 425, 127979.

ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA IRRADIACIÓN GAMMA SOBRE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS EN BIOCARBÓN

Dainy Marcos, Mariana Alvarez, Angel Satti

INQUISUR, Depto. de Quím., Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

Correo electrónico de contacto: dainy.marcos@uns.edu.ar

Los biocarbones (BCs) obtenidos a partir de un proceso de pirólisis de biomasa residual pueden ser modificados por diversos tratamientos [1], además de actuar como soporte de catalizadores metálicos aptos para procesos de remediación de aguas residuales [2]. Existen reportes que demuestran que la radiación gamma puede utilizarse como un método prometedor para la fabricación y modificación de materiales de carbono, ya que incrementa la superficie específica y mejora la transferencia de carga, además de ser reproducible y sostenible energética, económica y ambientalmente [3]. Es por esto que se pretende en el presente trabajo hacer énfasis en la síntesis y caracterización de materiales basados en BC modificados con metales, con potencial aplicación catalítica, y el efecto de la irradiación gamma sobre las propiedades estructurales de los mismos.

Se prepararon catalizadores de Cu y Fe por un método de impregnación directa, empleando soluciones de CuSO_4 o FeSO_4 al 5% m/v y BC de residuo de poda (BCCu5ID y BCFe5ID). Otro batch de catalizadores se preparó mediante una adaptación del método de impregnación hidrotermal reportado en [4], empleando soluciones de CuSO_4 de concentraciones de 5 y 10% m/v (BCCu5HT y BCCu10HT). Los materiales preparados fueron irradiados con radiación gamma de Co^{60} a una dosis de 200 kGy (Ionics). El BC irradiado a 200 kGy (BC200) fue impregnado con cobre siguiendo el método hidrotermal descrito anteriormente con CuSO_4 10% y se denominó BC200Cu10HT. El BC y los catalizadores preparados se caracterizaron mediante diversas técnicas analíticas, incluyendo Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), Espectroscopía FTIR, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis Elemental (AE), entre otras. Los resultados obtenidos por EAA evidenciaron una mayor impregnación de cobre en el catalizador previamente irradiado a 200 kGy, sugiriendo una modificación de la superficie producto de la irradiación que favorece la coordinación metálica al BC. En los espectros FTIR de BC y catalizadores, se observaron principalmente bandas asociadas a la presencia de especies aromáticas. Los perfiles de DRX mostraron picos atribuibles al soporte de BC en el intervalo de $2\theta = 10\text{-}30^\circ$ en todos los catalizadores preparados y picos atribuibles a especies metálicas de Cu y Fe en aquellos impregnados. Por esta técnica también se evidenció la presencia de diferentes especies de cobre en los catalizadores conteniendo dicho metal, dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas. En todos los casos estudiados, se observó un desplazamiento de los perfiles de los materiales irradiados respecto a aquellos sin irradiar hacia valores menores de 2θ , sugiriendo un aumento de la porosidad de los mismos producto de la irradiación. Se calculó el tamaño de cristalita de las especies metálicas a partir de la ecuación de Scherrer y se obtuvieron valores mayores para los materiales irradiados que para aquellos sin irradiar.

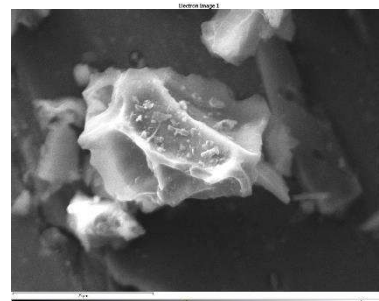


Figura 1: Micrografía SEM de BC de residuo de poda.

Referencias

- [1] Marris, E. *Nature*, **2006**, 442, 624-626.
- [2] X. Tan et al. *Bioresour Technol*, **2016**, 212, 318-333.
- [3] Xu, Z.; Chen, L.; Zhou, B. et al. *RSC Advances*, **2013**, 3, 10579-10597.
- [4] Vinayagam, M.; Ramachandran, S.; Ramya, V.; Sivasamy, A. *Environ Chem Eng*, **2018**, 6, 39726-3734.

ENCAPSULACIÓN DE TIMOL Y MENTOL EN SÍLICES MESOPOROSAS

Sergio D. Marino¹, Maximiliano R. Gonzalez^{1,2}, Andrea M. Pereyra^{1,2}

¹Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, 60 esq. 124, 1900, La Plata, Argentina y ²CINDECA, CONICET-CIC- Universidad Nacional de La Plata, 47 N°257 (B1900AJK), La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto: smarino315@gmail.com

Los compuestos monoterpénicos derivados de los aceites esenciales, tales como el timol y el mentol, son de gran valor en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética debido a sus propiedades antisépticas, antibacterianas y antifúngicas. Sin embargo, su aplicación se ve limitada por la alta volatilidad y sensibilidad a la temperatura que presentan. La encapsulación de estos compuestos en materiales adecuados podría superar estas limitaciones y ampliar su aplicabilidad.

La MCM-41 es un material mesoporoso con una estructura altamente ordenada y una gran superficie específica, lo que le confiere una capacidad de carga y estabilidad térmica superiores. Además, el tamaño de sus poros permite la encapsulación de moléculas voluminosas. En este contexto, el objetivo de este trabajo fue investigar el potencial de una MCM-41 de bajo costo, obtenida en nuestro laboratorio, para la encapsulación y estabilización de timol y mentol.

Para llevar a cabo este estudio, se sintetizó MCM-41 mediante el método sol-gel seguido de una etapa hidrotermal. Se utilizó una solución de calidad industrial como precursor de sílice y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente director de la estructura. La eliminación del tensioactivo se realizó en un tratamiento térmico moderado con el fin de conservar la reactividad del material.

La impregnación de timol y mentol en la MCM-41 se realizó utilizando etanol absoluto como solvente. Se empleó el método de impregnación por humedad incipiente. Las muestras se secaron al aire en condiciones controladas durante 7 días.

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los materiales utilizando diferentes técnicas. La MCM-41 fue caracterizada por HRTEM, y mostró una estructura hexagonal bidimensional con canales largos y curvados, con una distancia interporo de 4,6 nm. La caracterización por FTIR-ATR antes y después de la impregnación reveló que las bandas características de timol y mentol se mantienen presentes después del proceso de encapsulación, indicando una buena retención de los compuestos en la MCM-41.

Los resultados preliminares indican que la MCM-41 es efectiva para la encapsulación de timol y mentol, proporcionando la estabilización de estos compuestos. Este enfoque podría no sólo ampliar las aplicaciones de los materiales mesoporosos, sino también ofrecer soluciones innovadoras para mejorar y prolongar la resistencia bacteriana de varios productos.

EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DEL COMPLEJO DE OXIDOVANADIO(IV) CON CRISINA EN DIFERENTES MODELOS

Juan José Martínez Medina,¹ Lorena Elizabeth Guevara,¹ Luciana Gissella Naso,² Evelina Gloria Ferrer,² Patricia Ana María Williams²

¹Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados (INIPTA), Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández N° 755, Roque Sáenz Peña (3700), Chaco, Argentina.

²Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bv. 120 N° 1465, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: juanjoc_mm09@yahoo.com.ar

La complejación de flavonoides como la crisina con el catión oxidovanadio(IV) permite modificar sus propiedades biológicas. En el grupo de trabajo se ha sintetizado y caracterizado el complejo $[V^{IV}O(crisina)_2\text{etanol}]$ (VO/cris, monómero en solución etanólica) el cual mostró propiedades biológicas relevantes. En ensayos sobre células tumorales en cultivo incubadas durante 24 h en presencia del complejo, la concentración que inhibe el 50% de la viabilidad celular (CI_{50}) fue 60 μM para las células derivadas de osteosarcoma de rata UMR106 y 16 μM para las células de osteosarcoma humano MG-63 [1]. En ensayos de 48 h de exposición, sobre las líneas celulares derivadas de cáncer de mama humano MDA-MB231, SKBR3, MDA-MB468 y T47D, VO/cris mostró valores de CI_{50} menores a 15 μM , y para la línea celular de carcinoma de pulmón humano A549 el valor fue 41 μM [1].

La seguridad de VO/cris, se determinó previamente mediante ensayos *in vitro* en cultivos de células eucariotas normales (Nivel II). El objetivo del presente trabajo fue ampliar los estudios de seguridad para mostrar su potencial como agente farmacoterapéutico. Los estudios toxicológicos se realizaron a dos niveles de evaluación empleando modelos alternativos al uso de animales. El Nivel I incluye ensayos *in vitro* a nivel bacteriano (test de Ames), mientras que el Nivel III incluye ensayos *in vivo* con organismos enteros empleando plantas (test de *Allium cepa*) o animales invertebrados (test de *Artemia salina*). Los resultados del Test de Ames mostraron que el complejo VO/cris no es capaz de inducir mutaciones del tipo corrimiento de marco de lectura (*Salmonella typhimurium* TA98) o sustitución de pares de bases (*Salmonella typhimurium* TA100) a dosis de hasta 600 $\mu\text{g/placa}$. Por otra parte, el complejo no indujo la muerte de los nauplios de *A. salina* hasta 600 $\mu\text{g/mL}$.

Finalmente, el complejo a 24 μM mostró una inhibición menor al 10% del crecimiento de las raíces en el ensayo de *A. cepa*. Anteriormente reportamos que el complejo mostraba baja toxicidad en líneas celulares normales. La inhibición de la viabilidad en células osteoblásticas derivadas de calvaria de ratón MC3T3E1 fue del 30% a 50 μM , mientras que en las células epiteliales mamarias fue del 20% a 100 μM [1]. Los resultados de los tres modelos concuerdan con estas mediciones.

En conclusión, el complejo VO/cris resulta seguro a las concentraciones necesarias para ejercer su efecto antitumoral sobre la mayoría de las líneas estudiadas.

Referencia

[1] Naso, L.G.; Ferrer, E.G.; Williams, P.A.M. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 492, 215271.

PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS Y TOXICIDAD AGUDA DEL COMPLEJO DE CINCO CON ÁCIDO NALIDÍXICO: $[\text{Zn}(\text{Nal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Nancy Martini,¹ Rocío B. Marinich,² Juan J. Martínez Medina,² Libertad L. López Tévez,² Oscar E. Piro,³ Gustavo A Echeverría,³ Patricia A.M. Williams¹, Evelina G. Ferrer¹

¹CEQUINOR, CONICET, UNLP. Boulevard 120 (60 y 64) (1900), La Plata, Argentina.

²UNCAUS, Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández Nº 755, Roque Sáenz Peña (3700), Chaco, Argentina.

³Departamento de Física (FCE-UNLP y IFLP-CONICET) (1900), La Plata, Argentina.

Correo electrónico de contacto nancymartini@quimica.unlp.edu.ar

Motivación: El ácido nalidíxico (Nal), una quinolona con actividad antimicrobiana de amplio espectro, es eficaz en el tratamiento de infecciones urinarias, aunque su uso excesivo ha provocado resistencia microbiana [1]. El zinc, por su parte, actúa como agente antibacteriano al inhibir el crecimiento microbiano, fortalecer la inmunidad [2]. Teniendo en cuenta esta información, nuestra hipótesis se basa en que la combinación de Nal y el zinc formando un nuevo compuesto quizás pueda mejorar el efecto antibacteriano.

Resultados: Se sintetizó y caracterizó por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-vis) un nuevo complejo binario $[\text{Zn}(\text{Nal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, cuya estructura cristalográfica pudo resolverse mediante difracción de rayos X Figura(1).

Las propiedades antimicrobianas del ácido nalidíxico y del Zn/Nal se determinaron empleando el método de macrodilución en agar tanto sobre cepas ATCC como sobre aislamientos clínicos. Además, la seguridad de los compuestos se evaluó empleando el modelo de *Artemia salina* (crustáceo de mar, animal invertebrado).

Los valores de concentración inhibitoria mínima (CIM, en $\mu\text{g/mL}$) resultaron similares para el ligando y el complejo. Las bacterias mostraron valores de CIM clínicamente relevantes, mientras que los hongos resultaron resistentes ($\text{CIM} > 1000$). Para las cepas ATCC de *Staphylococcus* los valores de CIM fueron de 31,25, mientras que para las cepas de aislamiento clínico los valores resultaron mayores (62,5-250). De igual manera, para la cepa ATCC de *Escherichia coli* la CIM fue menor a 0,95, pero para las cepas de aislamiento se observaron valores muy superiores ($\text{CIM} = 1000$). Las cepas ATCC de *Pseudomonas aeruginosa* y *Enterococcus faecalis* mostraron valores de CIM de 250 y 500, respectivamente. Por otra parte, el complejo no indujo la muerte de los nauplios de *A. salina* hasta 600 $\mu\text{g/mL}$, mientras que el ligando indujo la muerte de los nauplios a concentraciones de 300 $\mu\text{g/mL}$. Estos resultados muestran que las propiedades antimicrobianas se mantienen y que la seguridad mejora luego de la complejación con el zinc.



Figura 1: Estructura de ZnNal

Conclusiones: El nuevo compuesto sintetizado conserva la potencia antimicrobiana respecto del ligando solo, mejorando el perfil de seguridad, lo que lo convierte en un compuesto más seguro.

Referencias

- [1] Carnamucio, F.; Aiello, D.; Foti, C.; Napoli, A.; Giuffrè, O. *J. Inorg. Biochem.*, **2023**, 249, 112366.
- [2] Cuajungco, M.P.; Ramirez, M.S.; Tolmasky, M.E. *Biomedicines*, **2021**, 9, 208.

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* DE SALES DE WELLS DAWSON CON ACIDEZ MODULADA

Silvana R. Matkovic,¹ Raquel. P. Rodríguez,² Miguel A. Bañares,² Laura E. Briand¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA)-CONICET, CICpBA, UNLP, 47 n° 257, La Plata, 1900, Argentina; ²Laboratorio de Espectroscopia Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, España.

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

La investigación por espectroscopia Raman *in situ* a varias temperaturas ha demostrado ser una técnica adecuada para seguir los cambios estructurales dados por la deshidratación gradual o bien la degradación térmica de una estructura tan compleja como el heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ (HPA) [1]. Así mismo, la combinación de estudios Raman *in situ* y espectroscopia IR *in situ* han dado luz acerca de las modificaciones moleculares que presenta este material soportado en distintas proporciones sobre TiO_2 al ser sometido a un proceso de calentamiento en un ambiente controlado [2]. A fin de obtener, a partir del heteropoliácido, un material de acidez modulada se procedió a la síntesis de sales reemplazando protones del HPA por cationes de metales de transición a fin de generar de forma racional sales con una acidez modulada. De las mismas se estudió el número, naturaleza y fuerza ácida de los distintos sitios ácidos, lo que ha mostrado que el material catalítico posee una relación variable de sitios Brønsted y Lewis lo cual les otorga una diferencia de acidez con respecto del heteropoliácido de Wells Dawson y entre ellas [3].

Teniendo en cuenta los antecedentes de la línea de investigación en este trabajo se estudia la estabilidad térmica de las distintas heteropolisales de Wells Dawson, obteniendo información de los cambios producidos a nivel molecular en ambiente controlado utilizando espectroscopia Raman *in situ*. Se estudiaron las siguientes heteropolisales: $Ni_{4.6}P_2W_{18}O_{62} \cdot 2.7H_2O$ (Daw-Ni II); $Cu_{2.7}H_{0.6}P_2W_{18}O_{62} \cdot 2.7H_2O$ (Daw-Cu II); $Ag_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 8H_2O$ (Daw-Ag I); $Cr_2P_2W_{18}O_{62} \cdot 26H_2O$ (Daw-Cr III) y $Mn_{3.4}P_2W_{18}O_{62} \cdot 31H_2O$ (Daw-Mn II), cuyas síntesis se encuentran reportadas [3].

Los espectros Raman se obtuvieron con un monocromador Renishaw System 1000 equipado con un detector CCD enfriado termoeléctricamente (-73 °C) y un filtro de borde. Los estudios *in situ* se realizaron con una celda ambiental Linkam TS-1500 en un rango de temperatura controlada que va desde 100 °C a 500 °C, las características de este equipo y la metodología del calentamiento fueron reportadas previamente [1]. Posteriormente a la rampa de calentamiento las muestras se dejaron enfriar durante 12 h y se tomaron nuevas medidas a temperatura ambiente (TA). De los espectros obtenidos se analizaron los desplazamientos y modificaciones de las vibraciones de los enlaces del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente son $\nu_s(W=O_t)=998\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(W=O_t)=972\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(-O-W-O-)=853\text{ cm}^{-1}$. En este contexto, se observaron modificaciones que se asignan a la pérdida de moléculas de agua de cristalización en las muestras de Daw-Cu II, Daw-Ag I, en todo el rango de temperaturas estudiado confirmando esto el espectro a TA final. Por otro lado, las muestras Daw-Ni II, Daw-Cr III, Daw-Mn II a partir de los 300 °C presentan una señal intensa ($W=O_t$) en aproximadamente 1007 cm^{-1} que puede asignarse a la presencia de estructura de Keggin [1] lo que indica una degradación del material que queda confirmada en el espectro a TA luego del enfriamiento.

Referencias

- [1] Matkovic, S. R., Briand, L. E., Bañares, M. A., *Mater. Res. Bull.*, **2011**, 46, 1946.
- [2] Matkovic S. R., Collins S. E., Bonivardi A. L., Bañares M. A. *Curr. Catal.*, **2014**, 3, 199-205
- [3] Matkovic, S. R., Bosco M., Collins, S. E., Briand, L. E., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 495, 143565.

LI ORGÁNICO SOPORTADO EN UN SISTEMA INORGÁNICO COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO PARA OBTENCIÓN DE BIOADITIVOS

Leticia Méndez¹, Maia Montaña², Elena Rodríguez-Aguado², Juan A. Cecilia², Enrique Rodríguez-Castellón², Mónica L. Casella¹, Ileana D. Lick¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), (CCT La Plata-CONICET, UNLP, CIC), 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina; ² Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, Málaga, 29071, España.

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

La acetalización es una reacción usada en la protección del grupo carbonílico presente en moléculas orgánicas multifuncionales, mediante la reacción entre un alcohol y el grupo carbonilo del aldehído para obtener los correspondientes acetales. Normalmente, la reacción requiere de la activación del grupo carbonilo mediante un catalizador ácido tales como H₂SO₄, HCl, ácido *p*-toluensulfónico [1]. En un trabajo previo [2], se sintetizó un líquido iónico (LI) el sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio, capaz de catalizar la reacción entre furfural con glicerol y se obtuvo un 40 % de los acetales correspondientes. Con el objetivo de observar una mejor interacción del LI con los reactantes y mejorar los resultados obtenidos, se sintetizaron, catalizadores con distintos porcentajes de LI con el método de impregnación. El soporte usado fue Sílica-gel 60 y sílice mesoporosa SBA15. Sobre la sílica-gel se prepararon muestras con distintos porcentajes máxicos de LI 10, 20 y 30% los cuales fueron denominados SLI₁₀, SLI₂₀ y SLI₃₀, respectivamente. Por otro lado, se prepararon muestras usando el material SBA15 denominados SBALI₁₀, SBALI₂₀ y SBALI₃₀. Los catalizadores fueron caracterizados usando diversas técnicas. Para corroborar la obtención del LI se realizó el análisis de resonancia magnética nuclear, ¹H NMR y ¹³C. La determinación cualitativa de los grupos funcionales del LI se realizó mediante espectroscopía FTIR. Siendo los catalizadores SLI₂₀ y SBALI₃₀ los que contienen mayor cantidad de sitios ácidos totales y también la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes. La presencia de especies superficiales se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de RX (XPS). Finalmente, para evaluar la interacción del catalizador sólido con su entorno, se analizaron las áreas superficiales de los mismos mediante BET. Los resultados obtenidos de los análisis superficiales realizados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) indicaron que en la superficie de los catalizadores están presentes grupos que contienen azufre. La fotoemisión hallada en la región espectral del nivel S2p fue deconvolucionada en dos picos, correspondientes a los niveles S2p 3/2 y S2p 1/2 ubicados a ~167,7-168,4 eV y ~169,0-169,4 eV, respectivamente. Esta energía de enlace puede ser asociada a la presencia de grupos sulfónicos. Además, aparecen señales de baja intensidad a 171-173 eV, que pueden asociarse a la presencia del anión HSO₄⁻. Además, se evidencian fotoemisiones en la zona del N1s debido a la presencia de este heteroelemento en el anillo. Los resultados cuantitativos indicaron que todos los catalizadores presentan relaciones atómicas S/Si y N/Si similares, probablemente debido a un depósito del LI en la superficie. Aunque cabe aclarar que la relación S/Si es ligeramente superior para los catalizadores SLI₂₀ y SBALI₃₀. Los resultados de caracterización mostraron que el catalizador más activo fue el que contiene el mayor número de sitios ácidos fuertes, probablemente de grupos sulfónicos, disponibles. Entre los catalizadores preparados sobre la sílice mesoporosa SBA15, se encontró que SBALI₃₀ obtuvo un 51% del producto de acetalización.

Referencias

- [1] Bruckner, R. *Org. Mec.: Reac.: Stereochem. and Synth.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**, 373.
[2] Méndez L. J., Casella M. L. y Lick D. I. *Actas del XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur* **2023**, Argentina.

BIOCHAR DE CIANOBACTERIAS: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Pamela Mendioroz, Vanina Estrada, Andrés Casoni

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

Correo electrónico de contacto: pmendioroz@plapiqui.edu.ar

Los *blooms* algales nocivos causadas por *Microcystis aeruginosa* se han convertido en un desafío ambiental crítico en los ecosistemas de agua dulce a nivel global [1]. Estas cianobacterias producen microcistinas, toxinas que representan graves riesgos para la vida acuática y la salud humana y la calidad del agua. Los métodos actuales para gestionar estos *blooms* no previenen su recurrencia, y se ven limitados por altos costos e impactos ambientales negativos [2].

En respuesta a estos desafíos, nuestra investigación explora la conversión de *M. aeruginosa* en biochar a través de la pirólisis, transformando biomasa residual en un recurso valioso. El objetivo del presente trabajo, es evaluar la potencialidad de los biochar como adsorbentes [3]. La obtención de los mismos se llevó a cabo mediante pirólisis a 450 °C de la biomasa seca en un reactor escala laboratorio de flujo horizontal bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron tres muestras de biochar; **MABC**, **MABCZ** y **MABCP**. Las últimas dos se trataron con $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ y H_3PO_4 , respectivamente. Por otro lado, se analizó el biooil obtenido mediante cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masa para estudiar la composición química del mismo.

De acuerdo al perfil termogravimétrico la biomasa en base seca presentó un 5.5% de carbono fijo, un 86.5% de materia volátil y 5.0% de cenizas con una temperatura de 292 °C correspondiente a la mayor pérdida de masa. La composición elemental fue la típica, siendo de 65.7% C, 0.6% H y 11.3% N [4]. Los rendimientos de los productos pirolíticos fueron de un 29.0% de biochar, 35.0% de biooil, la diferencia correspondiendo a gases no condensables. Luego de la activación, el rendimiento para MABCZ fue del 21% y del 22% para MABCP, relativos a la biomasa de *M. aeruginosa* de partida. Los principales grupos funcionales identificados por FT-IR incluyen hidrocarburos alifáticos, 2923 cm^{-1} (u C-H de $-\text{CH}_3$), 2852 cm^{-1} (O- CH_3), y 1449 cm^{-1} (C-H de CH_2), grupos aromáticos y un grupo éster (u C=O) a 1748 cm^{-1} . Aparecen grupos nitrogenados como C-N en 1260 cm^{-1} , relacionados con estructuras amínicas o nitrógenos heterocíclicos. Finalmente, el biooil obtenido contiene principalmente triacetona (53.2%), un compuesto nitrogenado derivado de la degradación de proteínas, hidrocarburos alifáticos como heptadecano (11.4%) y octadecano (1.5%), aromáticos como fenol (4.8%) y cresol (8.9%) y derivados nitrogenados como indol (5.6%) y 3-metilindol (3.4%), junto con productos de ácidos grasos como palmitonitrilo (5.3%) y palmitamida (5.9%).

En conclusión, y basándonos en la relativamente elevada funcionalización observada en los biochar generados, estos materiales muestran un gran potencial como adsorbentes. En futuros trabajos, se propone evaluar su capacidad de adsorción de microcistinas en soluciones acuosas.

Referencias

- [1] Hallegraeff, G. M. Manual on harmful marine microalgae, **2003**, 33, 1.
- [2] Kibuye, F. A., Zamyadi, A., & Wert, E. C. Harmful Algae, **2021**, 109, 102119.
- [3] Casoni, A. I., Mendioroz, P., Volpe, M. A., & Gutierrez, V. S. J. Environ. Chem. Eng., **2020**, 8, 103559.
- [4] Shen, W., An, L., Xu, X., Yan, F., & Dai, R. Water, **2024**, 16, 162.

ADSORCIÓN DE CURCUMINA UTILIZANDO COMO SOPORTE CARBONATO DE MAGNESIO MESOPOROSO

Jorge D. Monzón, Maximiliano R. Gonzalez, Elena I. Basaldella

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco (CINDECA) (CIC-UNLP-CONICET) 47 n° 257

Correo electrónico de contacto: jd_monzon@hotmail.com

La curcumina, un polifenol hidrófobo, es el compuesto activo principal de la cúrcuma, conocida por sus propiedades antibacterianas, antiinflamatorias y antioxidantes [1]. Se usa ampliamente en la medicina tradicional y está siendo investigada por su potencial uso en la prevención y tratamiento de enfermedades crónicas como enfermedades cardiovasculares y neurodegenerativas. Entre sus ventajas se destacan la capacidad de reducir la inflamación y el estrés oxidativo, además de su perfil de seguridad general. Sin embargo, su baja biodisponibilidad sigue siendo un desafío en su aplicación terapéutica.

Por otra parte, el carbonato de magnesio (MgCO_3), puede sintetizarse bajo la forma de un sólido amorfo con estructura mayormente mesoporosa y extensa área superficial. Esta red de poros proporciona una adecuada capacidad de adsorción de moléculas voluminosas. Siendo una droga aprobada por la FDA, es interesante estudiar sus posibles aplicaciones farmacéuticas, especialmente en la liberación controlada de fármacos. El antiácido Rennie® es un ejemplo de una empresa farmacéutica donde el MgCO_3 se utiliza para el tratamiento de acidez estomacal [2].

En este trabajo se presenta un estudio para el confinamiento de curcumina utilizando carbonato de magnesio. La síntesis de muestras de MgCO_3 con porosidad variable fue realizada mediante la reacción de óxido de magnesio con alcohol metílico en un reactor de acero inoxidable a 25-100°C durante 5-15 días, en atmósfera de dióxido de carbono. El material obtenido en cada ensayo fue filtrado, lavado y calcinado a 300°C. Estos productos se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno y FT-IR.

Se seleccionó la muestra de mayor área B.E.T. y se llevaron a cabo ensayos preliminares de adsorción usando 50 mg de MgCO_3 en contacto con concentraciones de curcumina de 10, 20, 50, 70 y 100 ppm en etanol absoluto, a temperatura ambiente. Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos. Las concentraciones de curcumina residuales fueron determinadas usando un espectrofotómetro UV-Visible (Modelo 752).

Los resultados indican que se ha sintetizado un material poroso amorfo con alta área superficial, y los ensayos preliminares muestran una capacidad de adsorción de curcumina del 40-50%. Se pretende determinar si la estructura de la curcumina se altera cuando se encuentra soportada y si este enfoque podría mejorar la biodisponibilidad de la curcumina y potencialmente su eficacia en aplicaciones terapéuticas.

Referencias

- [1] Ashrafizadeh, M.; Zarrabi, A.; Hashemi, F.; Moghadam, E. R.; Hashemi, F.; Entezari, M.; Hushmandi, K.; Mohammadinejad, R.; Najafi, M. *Life Sciences*, **2020**, 256 (1), 117984.
- [2] Ottilia A., Uppsala *Universitet*, **2013**, UPTec K 17023.

ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE DOS COMPLEJOS DE COBRE (II) CON NEOCUPREINA Y L-DIPEPTIDOS EN DOS LINEAS CELULARES DE CÁNCER DE MAMA

Katherine Muñoz¹, Natalia Álvarez², Gianella Facchin², Delia B. Soria¹, Ana Laura Di Virgilio¹

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

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

El cáncer de mama se ha convertido en el cáncer más diagnosticado en Argentina, con una incidencia de 21.631 nuevos casos notificados en 2022. [1] Las estrategias de quimioprevención tienen como objetivo reducir el riesgo de desarrollar cáncer de mama invasivo, y la quimioterapia sigue siendo un tratamiento primario para los casos metastásicos, en particular en el cáncer de mama triple negativo (CMTN) [2]. Sin embargo, los fármacos basados en metales como el cisplatino, comúnmente utilizado en quimioterapia, presentan efectos secundarios significativos y resistencia con el uso prolongado [3]. Investigaciones recientes han explorado la combinación de complejos metálicos con aminoácidos para mejorar las propiedades farmacocinéticas y reducir la toxicidad [4]. En este contexto, investigamos los efectos de dos complejos de cobre con neocuproína, el primero [CuCl₂(neo)] (1) fue comparado con un complejo ternario con un dipéptido (alanina y fenilalanina) [Cu(ala-phe)(neo)]·4H₂O (2) en dos líneas celulares de cáncer de mama humano (MCF-7 y MDA-MB-231). Cabe destacar que ambos complejos demostraron valores de IC₅₀ por debajo de 3 μM e inhibición clonogénica en ambas líneas celulares. Sin embargo, los mecanismos de acción variaron según la línea celular. En MCF-7, se observó daño directo al ADN utilizando el ensayo cometa, mientras que en la línea celular MDA-MB-231, se produjo producción de especies reactivas de oxígeno (EROs). Además, el complejo 2 indujo apoptosis tardía y necrosis en MCF-7, y necrosis en MDA-MB-231 (datos preliminares). También, mostró inhibición de la migración en ambas líneas celulares. Estos resultados prometedores sugieren que el complejo 2 justifica una mayor evaluación como un enfoque terapéutico alternativo de terapias no tóxicas para el tratamiento del cáncer de mama.

Referencias

- [1] Global Cancer Statistics. *GLOBOCAN*, **2022**, 1-2.
- [2] O'Reilly, D.; Al sendi, M.; Kelly, C. *World J Clin Oncol.* **2021**, 164-162.
- [3] Harbeck N., et al. *Disease primers*, **2019**, 5:66
- [4] Marzano C., et al. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, **2009**, 185-211

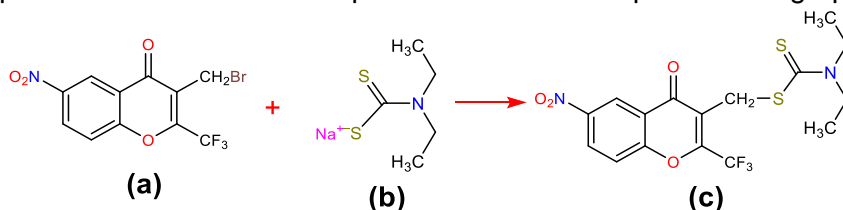
SÍNTESIS Y ESTUDIO DE UN NUEVO DERIVADO DE CROMONA

Ena G. Narváez,¹ Eliana Jios,¹ Edeimis Espitia,¹ Lorena E. Salvador,¹ Sonia E. Ulic¹, Jorge L. Jios²

¹CEQUINOR, Blvd. 120 1465, La Plata, ²Laboratorio UPL, Cno. Centenario e/ 505 y 508, Gonnet
Correo electrónico de contacto: gabrielanarvaez@quimica.unlp.edu.ar

La modificación estructural de núcleos derivados del benzopirano, como las cromonas, mediante la introducción de grupos funcionales, tiene como objetivo mejorar las propiedades químicas y biológicas de estos sistemas. El interés en estos compuestos radica en sus múltiples aplicaciones, que incluyen áreas como la farmacología, la agroquímica, y la química organometálica. [1] En este trabajo se presenta la modificación de un anillo cromona mediante la adición de un grupo ditiocarbamato y la posterior caracterización del compuesto obtenido.

La vía sintética más común para la obtención de este tipo de derivados es a partir de un grupo haloalquilo con CS₂ y aminas primarias o secundarias.[2] Sin embargo, en este caso se ha empleado una ruta alternativa (Esquema 1) asociada a la reacción de la 3-bromometil-6-nitro-2-trifluorometilcromona (a) con la sal de sodio del ácido N,N-dietilditiocárbamico (b).



Esquema 1. Síntesis de dietilditiocarbamato de 3-(6-nitro-2-trifluorometilcromonil)metilo (c).

El nuevo compuesto obtenido, dietilditiocarbamato de 3-(6-nitro-2-trifluorometilcromonil)metilo (c), se aisló, purificó y caracterizó mediante espectroscopia IR, Raman y UV-vis. Además, se obtuvieron cristales adecuados para su elucidación estructural mediante difracción de rayos-X en monocristal.

La asignación tentativa de los espectros experimentales fue asistida mediante cálculos químico-cuánticos. Por otro lado, a partir de la resolución de la estructura cristalina se determinó que la celda unitaria está constituida por dos moléculas similares en conformación, pero independientes por unidad asimétrica (Figura 1). Las diferencias más importantes entre las dos estructuras corresponden al valor del ángulo diedro C1-C2-C11-S1 y la orientación del grupo -CF₃.

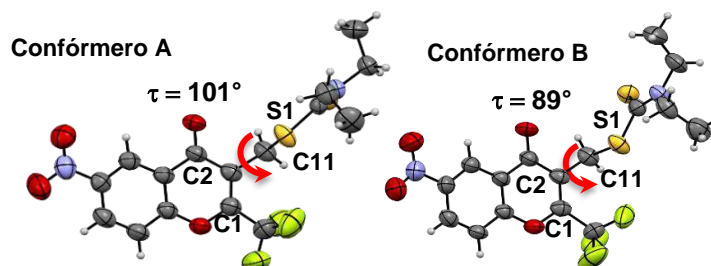


Figura 1. Estructuras conformacionales presentes en la celda unitaria.

Referencias

- [1] Reis, J.; Gaspar, A.; Milhazes, N.; Borges, F. *J. Med. Chem.*, **2017**, 60, 7941–7957,
[2] Rubino, F.M.; Mrema, E.J.; Colosio, C. *Encycl. Food Saf.*, **2014**, 5–10.

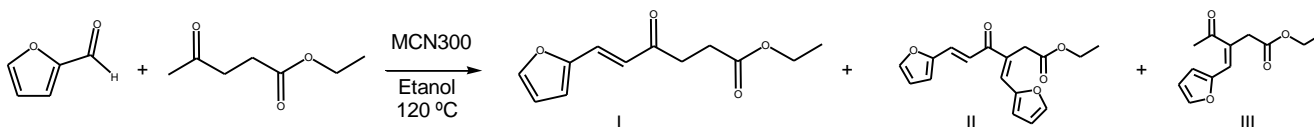
MATERIALES CATALÍTICOS PREPARADOS POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE RESIDUOS CÍTRICOS

Valeria Palermo,¹ Jhoan M. Camargo,² Camila Vazquez,¹ José J. Martinez,² Gustavo P. Romanelli¹

¹Grupo de Investigación en Síntesis Orgánica Ecoeficiente (GISOE)-Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" CINDECA, (CONICET-CIC-UNLP) Calle 47 N° 257, B1900AJK, La Plata, Argentina; ²Escuela de Ciencias Química Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Colombia.
Correo electrónico de contacto: vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

Se prepararon materiales carbonosos con características alcalinas usando como material de partida residuos cítricos, específicamente cáscara de naranja. En la literatura se encuentra que los carbonos obtenidos a partir de biomasa pueden presentar diferente estructura dependiendo de la metodología empleada para su preparación, siendo su principal aplicación la remoción de contaminantes orgánicos y metales pesados [1,2]; y como catalizadores heterogéneos [3].

La metodología empleada para la preparación de materiales carbonosos consistió en el tratamiento de la cáscara de naranja con soluciones alcalinas de carbonatos de diferentes metales alcalinos (Na⁺, K⁺, Cs⁺ y Li⁺) y posterior calcinación a 300 °C. Los sólidos obtenidos, denominados MCN300 (M = Na, K, Cs, Li), fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja ATR-FTIR y DRIFTS-CO₂, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico. Las características alcalinas, confirmadas por DRIFTS-CO₂, permiten el uso de estos materiales como catalizadores en reacciones de condensación aldólica. La actividad catalítica fue ensayada en la reacción de condensación entre furfural y levulinato de etilo (Esquema 1), en un tubo sellado con etanol como solvente y agitación magnética a 120 °C. El interés en esta reacción se centra en la obtención de hidrocarburos de cadena larga, intermediarios en la síntesis de bio-combustibles [4]; además es importante destacar que el furfural y levulinato de etilo pueden obtenerse de la biomasa, al igual que el componente principal de los catalizadores.



Esquema 1. Reacción de condensación aldólica catalizada por MCN300

El análisis de los resultados obtenidos muestra que NaCN300 presentó el mejor desempeño catalítico, en cuanto a conversión de furfural (93%) y selectividad hacia el compuesto I (50%) luego de 24 h de reacción. Los resultados nos alientan a continuar el estudio de estos materiales con el objetivo de disminuir los tiempos de reacción y aumentar la selectividad al ser usados como catalizadores.

Referencias

- [1] Leite, A. B.; Saucier, C.; Lima, E. C.; dos Reis, G. S.; Umpierrez, C. S.; Mello, B. L.; Shirmardi, M.; Días, S. L. P.; Sampaio, C. H. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2018**, 25, 7647.
- [2] Acharya, J.; Sahu, J. N.; Mohanty, C. R.; Meikap, B. C. *Chem. Eng. J.*, **2009**, 149, 249.
- [3] Marín-Aranda, R. M.; Rojas Cervantes, M. L.; López-Peinado, A. J.; López-Gonzalez, J. de D., *J. Molec. Catal.*, **1993**, 85, 253.
- [4] Cai, C.; Liu, Q.; Tan, J.; Wang, T.; Zhang, Q.; Ma, L. *Korean Chem. Eng. Res.*, **2016**, 54, 519.

ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL Y DETECCIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL CIC(O)SSNCO

Melina G. Peluas, 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. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.

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

En este trabajo se realizó el estudio teórico conformacional del CIC(O)SSNCO. Se calculó para esta molécula una superficie de energía potencial en función de dos ángulos diédros, $\tau_1 = \text{Cl-C-S-S}$ y $\tau_2 = \text{C-S-S-N}$ utilizando la aproximación HF/6-311++G(d). Se optimizaron los mínimos obtenidos en la superficie con la aproximación B3LYP/6-311++g(d). En todos los casos las estructuras optimizadas de los conformeros no presentaron frecuencias imaginarias. Los conformeros de menor energía son el syn-(+)gauche y syn-(-)gauche, con poblaciones relativas a 25 °C del 57% y 42%, respectivamente. Por otra parte, los conformeros anti-(+)gauche y anti-(-)gauche presentan entre ellos una diferencia de energía del orden de 0,17 Kcal/mol y una población muy baja. Además, se modelaron los espectros IR y Raman con la aproximación B3LYP/6-311++g(d) para cada uno de los conformeros y se realizó una asignación tentativa completa de los modos vibracionales. Asimismo, se obtuvieron evidencias experimentales de la formación de la nueva especie CIC(O)SSNCO a partir del seguimiento in-situ, mediante espectroscopia Raman, de las reacciones heterogéneas líquido-sólido entre el compuesto CIC(O)SSCI (sintetizado de acuerdo con la referencia [1]) y la sal isocianato de plata, AgNCO (sintetizada de acuerdo con la referencia [2]).

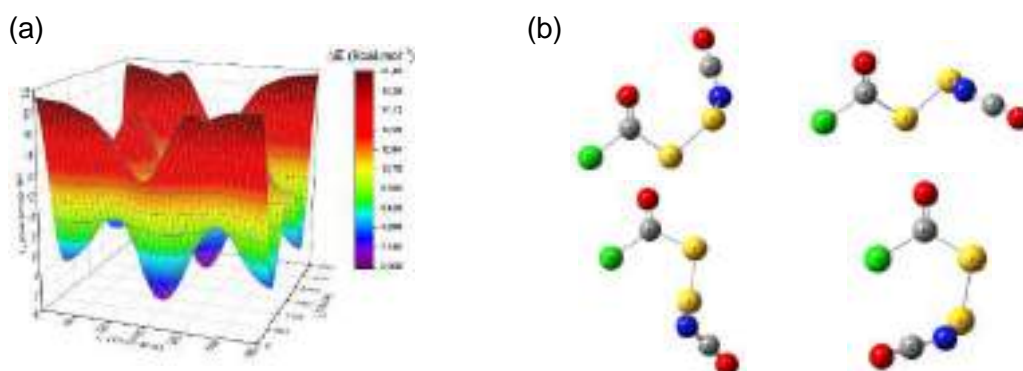


Figura 1: (a) Superficie de energía potencial calculado con la aproximación HF 6-311++G(d) en función de los ángulos diédros $\tau_1 = \text{Cl-C-S-S}$ y $\tau_2 = \text{C-S-S-N}$ del CIC(O)SSNCO. (b) Conformeros de CIC(O)SSNCO calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G.

Agradecimientos. Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO y PIP-342), la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (11/X971) y la ANPCyT (PICT-2018-4355 y 2020-3746) 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**, 00, 1-3.

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA DESHIDROXILACIÓN DE LA CAOLINITA: ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y MEDIANTE SIMULACIONES COMPUTACIONALES

Iván Polcowñuk,¹ Anabella Mocciaro,¹ Susana Conconi,¹ Gabriela Aurelio,² Nicolás M. Rendtorff,¹ Diego Richard¹

¹Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC, CICPBA-CONICET-UNLP). Camino Parque Centenario y 506, M. B. Gonnet, Argentina; ²Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, S. C. de Bariloche, Argentina.

Correo electrónico de contacto: richard@fisica.unlp.edu.ar

El caolín es una arcilla natural cuya fase cristalina principal es la caolinita. Su uso como materia prima para la producción de cerámica tiene siglos, y actualmente tiene múltiples aplicaciones en diversas industrias [1]. En general, su desempeño tecnológico es dependiente de su procedencia debido a diferencias en composición, granulometría, cristalinidad, etc. A su vez, varias de sus aplicaciones requieren de la realización de tratamientos térmicos, y en el rango 400-650 °C la caolinita se deshidroxila dando lugar al metacaolín, el cual es un aluminosilicato no cristalino, por lo que el estudio de su estructura resulta un desafío experimental y teórico [2, 3].

En este trabajo estudiamos el proceso de deshidroxilación durante la producción de metacaolín y evaluamos la energía de activación (E_a) del mismo. Se consideraron dos caolines: un estándar internacional bien cristalizado y otro nacional de uso industrial. Se aplicaron distintos modelos para el proceso analizado mediante mediciones termogravimétricas y de termodifracción de neutrones, obteniendo valores de E_a en el intervalo 40-60 kcal/mol.

Por otro lado, se modeló el proceso mediante cálculos de primeros principios, proponiendo distintas variantes para la extracción de una molécula de agua de la celda unidad de la estructura de la caolinita ideal, y se determinaron valores de E_a de unos 70 kcal/mol.

Los resultados obtenidos mediante esta metodología que combina experimentos y modelado computacional permiten comparar la energía de activación de distintos caolines y contrastar los valores con un valor de referencia proveniente de su modelización teórica. Asimismo, invitan a extender estos análisis a otros caolines, involucrando pretratamientos a estas materias primas, otras técnicas experimentales adicionales y también modelos más elaborados.

Referencias

- [1] Schroeder, P. A.; Erickson, G. *Elements*, **2014**, 10, 177.
- [2] Izadifar, M.; Thissen, P.; Steudel, A.; Kleeberg, R.; Kaufhold, S.; Kaltenbach, J.; Schuhmann, R.; Dehn, F.; Emmerich, K. *Clay and Clay Minerals*, **2020**, 68, 319.
- [3] Richard, D.; Martínez, J. M.; Mizrahi, M.; Andrini, L.; Rendtorff, N. M. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **2022**, 254, 147128.

BIOCARBONES DE RESIDUOS DE PODA MODIFICADOS CON ÁCIDO FOSFÓRICO Y SALES DE HIERRO. APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE IBUPROFENO.

Lisette A. Ramirez, Mariana Alvarez, Victoria S. Gutierrez

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

Correo electrónico de contacto: lisette.ramirez@uns.edu.ar

La acumulación de residuos de poda acarrea problemas ambientales como aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero, riesgo de incendios forestales y el potencial daño a los ecosistemas. El tratamiento de estos residuos contribuye a una gestión sostenible de recursos y a una reducción de su impacto ambiental. Los residuos de poda pueden ser tratados mediante pirólisis, una reacción en la cual se obtienen tres bioproductos, entre ellos el biocarbón (BC). El BC puede ser modificado para su uso como catalizador en reacciones de degradación de contaminantes emergentes en aguas. Este trabajo explora la aplicación de BCs modificados con H_3PO_4 y sales de hierro, para ser empleados como catalizadores en la degradación catalítica de Ibuprofeno (IBU) utilizando persulfato (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) como agente oxidante.

Se prepararon tres materiales catalíticos: mediante tratamiento de los residuos de poda por impregnación con sales de Fe (FeP), por activación de la biomasa con H_3PO_4 15% (PPO_4) y empleando ambos tratamientos (FePPO_4). Se utilizó una relación 5:2 biomasa:Fe y 1:2 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ en masa. Las biomásas pretratadas fueron pirolizadas en condiciones previamente optimizadas. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) y Análisis elemental. El grado de avance de la reacción de degradación se llevó a cabo por Espectroscopía Ultravioleta-visible (Uv-vis), Espectroscopía de Fluorescencia y medidas de Carbono Orgánico Total (COT) en los líquidos residuales de reacción. Las reacciones se monitorearon hasta el agotamiento del oxidante, determinado por el método de Wacklaleck et al. [1]. Se analizó la estabilidad de los catalizadores en términos de su capacidad de reutilización.

Los materiales FeP y FePPO_4 evidenciaron un contenido de Fe de 10 y 25 %. El contenido de carbono de FeP y PPO_4 fue del 68 y 78%, respectivamente, mientras que el contenido de carbono de FePPO_4 fue considerablemente menor, 24%. Los espectros FT-IR mostraron señales características de grupos funcionales presentes en BCs y confirmaron una interacción exitosa del metal en el material. Los difractogramas comprobaron la presencia de magnetita, Fe_3O_4 , en los catalizadores con contenido de Fe. Las condiciones de reacción optimizadas fueron 100 mg de catalizador, 20 mg de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 10 mL de IBU 40 ppm. Los catalizadores FeP y PPO_4 alcanzaron una mineralización de IBU del 91 y 90% a los 30 y 90 min respectivamente. El material FePPO_4 logró la mineralización del 77% del contaminante en solución a los 240 min, sin consumo completo del oxidante. La reutilización de los catalizadores FeP y PPO_4 disminuyó la mineralización del contaminante alrededor de un 30% luego de 5 ciclos.

Este trabajo demostró la eficiencia de materiales reutilizables en la degradación de IBU mediante POA empleando PS, contribuyendo a la economía circular y eliminación de contaminantes emergentes en aguas.

Referencias

[1] Wacławek, S.; Grübel, K.; Černík, M. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2015**, 149, 928-933.

APLICACION DE HERRAMIENTAS DE ANALISIS MULTIVARIADO EN LA ADAPTACION Y DESARROLLO DE UN METODO ANALITICO COLORIMETRICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSENICO Y FOSFORO EN AGUAS TRATADAS

Federico Rasse-Suriani,¹ Sofía Mosqueira,¹ Eliana Berardozi,² Fernando García Einschlag¹

¹*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Diag. 113 y 64, La Plata (1900), Argentina.*

²*Centro Interdisciplinario de Investigaciones Aplicadas al Agua y al Ambiente, Diag. 113 y 64, La Plata (1900), Argentina.*

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

La contaminación por arsénico en las aguas subterráneas de la llanura chaco-pampeana constituye un grave problema de salud pública de la región. En este contexto, parte de nuestro grupo de trabajo ha desarrollado, en la localidad de Pipinas, una planta de tratamiento de agua basada en el empleo de hierro cero-valente (ZVI) capaz de mitigar dicha problemática con una alta relación eficiencia/costo. Sin embargo, para el monitoreo eficiente de este proceso se requiere del desarrollo de métodos analíticos simples, precisos y sensibles capaces de determinar los contaminantes presentes *in situ*.

El método colorimétrico del azul de molibdeno, comúnmente utilizado para la determinación de arsénico, se ve afectado por la presencia de fosfato, un anión frecuentemente co-presente en aguas naturales, y en particular, en elevada concentración en la planta de tratamientos de Pipinas. Para superar esta limitación, se propuso un método analítico basado en la adquisición de espectros de absorbancia en la región del ultravioleta-visible y el empleo de técnicas de análisis multivariado. Estas técnicas permiten resolver y cuantificar múltiples analitos a partir de señales espectrales complejas, lo que resulta especialmente ventajoso en matrices con interferencias o solapamientos espectrales.

Se aplicaron y compararon dos de las técnicas multivariadas más comúnmente utilizadas, la resolución de curvas por mínimos cuadrados alternos (MCR-ALS) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). MCR-ALS permite la resolución de la matriz experimental en espectros puros y sus perfiles de concentración asociados, mientras que PLS establece una relación entre las variables espectrales y las concentraciones de los analitos empleados para la calibración. Los resultados obtenidos, analizando soluciones estándares preparadas en el laboratorio con diferentes proporciones de As(V) y P(V) y muestras provenientes de la planta de tratamiento, demostraron el potencial de ambas técnicas para la cuantificación simultánea de arsénico y fosfato en muestras de agua tratada, incluso en presencia de altas concentraciones de fosfato.

El presente trabajo presenta la adaptación y desarrollo de un método analítico sencillo y asequible que, en combinación de herramientas para análisis multivariado, puede resultar robusto y confiable para el monitoreo de sistemas de tratamiento de agua contaminada con arsénico. La aplicación de las técnicas MCR-ALS y PLS ha permitido superar las limitaciones del método colorimétrico tradicional y obtener resultados cuantitativos precisos para ambos analitos de interés. Particularmente, MCR-ALS ofrece una mayor resolución espectral y, en principio, puede resultar más sensible a la presencia de especies interferentes. Por otra parte, PLS es una técnica más sencilla de implementar y puede ser más robusta en presencia de ruido experimental. Por lo tanto, la elección de la técnica de análisis multivariado dependerá de la complejidad de la matriz de la muestra y de los objetivos del análisis.

FILMS DE ALGINATO Y ARCILLA PARA LA RETENCIÓN Y DETECCIÓN DE HERBICIDAS

Michelle D. Restivo, Mariana Etcheverry, Danielle Silva do Nascimento, Carolina V. Waiman, Graciela P. Zanini.

INQUISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, B8000CPB, Argentina.

Correo electrónico de contacto: michelle.restivo@uns.edu.ar

La Montmorillonita (Mt) es una arcilla mineral perteneciente al grupo de los silicatos y al subgrupo de los filosilicatos que posee una estructura con carga negativa, y se caracteriza por una gran capacidad de incorporar moléculas entre sus láminas a través de un mecanismo de intercambio catiónico. Este hecho en particular es de gran importancia para la retención de contaminantes catiónicos como, por ejemplo, el herbicida Paraquat (PQ). El PQ puede ser detectado en solución mediante diferentes técnicas espectroscópicas, pero éstas conllevan altos costos y la necesidad de utilizar solventes orgánicos. La fluorescencia es una alternativa económica y sencilla de detección, sin embargo, la molécula de PQ carece de emisión fluorescente en solución acuosa. Por otro lado, es conocido que al ser adsorbido sobre suspensiones de Mt el PQ es capaz de producir fluorescencia molecular probablemente debido a que la superficie del sólido le confiere rigidez adicional a la molécula. [1] No obstante, los sistemas en suspensión presentan poca practicidad para ser utilizados como sensores químicos, por lo tanto, surge la necesidad de diseñar materiales que faciliten la retención y detección de este contaminante. En el presente trabajo, se propone una síntesis sencilla y eficiente de films compuestos por Alginato-Montmorillonita (A-Mt), con la finalidad de ser utilizados como materiales adsorbentes capaces de retener, rigidizar y detectar al herbicida PQ.

La síntesis de los films se llevó a cabo mezclando en agua la arcilla y el biopolímero de manera tal que en la suspensión haya presente un 4% de Mt y un 1% de alginato de sodio. La mezcla obtenida fue sonicada y, posteriormente, colocada sobre moldes de acetato. Los sólidos obtenidos fueron secados y posteriormente puestos en contacto con CaCl_2 para obtener films no solubles. Estos films se lavaron con agua bidestilada, y se dejaron secar a temperatura ambiente para su posterior uso. En cuanto a los estudios de adsorción, los films fueron expuestos a diferentes concentraciones de PQ (3 a $24 \mu\text{mol L}^{-1}$) en medio acuoso durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se determinó la intensidad de fluorescencia del herbicida adsorbido sobre los films.

La Figura 1 muestra el incremento de la intensidad de fluorescencia de los films a medida que la cantidad de PQ adsorbido aumenta. Este incremento es indicativo de que los materiales obtenidos retienen de forma eficiente y práctica al herbicida. Cabe destacar, también, que el incremento de la intensidad de fluorescencia observado es lineal con el aumento de la cantidad de PQ adsorbido. Estos resultados sugieren que los films de A-Mt pueden ser empleados como eficientes materiales para la retención y detección de este herbicida.

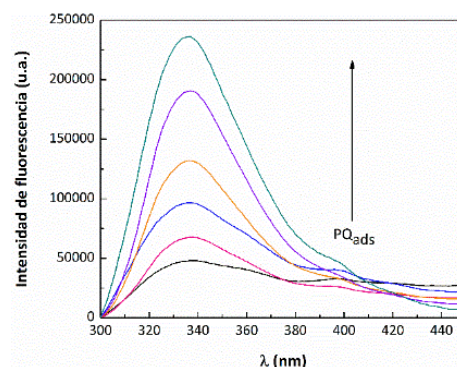


Figura 1. Espectros de fluorescencia de PQ adsorbido sobre films de A-Mt.

Referencias

[1] Domínguez, M.; Insausti, M.; Ilari, R.; Zanini, G. *Analyst*, **2019**, *144*, 3357-3363.

TÉCNICAS DE MICROESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO Y RAMAN PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MICROPLÁSTICOS ATMOSFÉRICOS EN LAS ISLAS SHETLAND DEL SUR, ANTÁRTIDA.

Lucas S. Rodríguez Pirani,¹ A. Lorena Picone,¹ Alfredo J. Costa,² Gabriel E. Silvestri,³ Ana Laura Berman,³ Frank Sznajder,⁴ Rosana M. Romano,¹ Luis G. Vila,² Alejandro G. Ulrich,² Antonio Curtosi,² Cristian Vodopivec²

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

² Instituto Antártico Argentino (IAA/DNA), 25 de Mayo N° 1143, San Martín (1650), Buenos Aires, Argentina.

³ Centro de Investigaciones del Mar y la Atmósfera (CIMA). CONICET-UBA. Instituto Franco-Argentino de Estudios sobre el Clima y sus Impactos (IFAEI) – IRL 3351 – CNRS-CONICET-IRD-UBA. Buenos Aires, Argentina.

⁴ CIHIDECAR-Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono (UBA, CONICET), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria (C1428EGA) Buenos Aires, Argentina.

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

Con el objetivo de caracterizar espectroscópicamente muestras provenientes del monitoreo atmosférico de microplásticos (MPs) alrededor de la Base Carlini (62°14' S, 58°40' W), ubicada en la isla 25 de Mayo en el Archipiélago de las Shetland del Sur, en este trabajo aplicamos técnicas de microespectroscopía de infrarrojo y Raman para determinar las composiciones químicas de las muestras colectadas.

Si bien el continente antártico suele considerarse una región prístina libre de contaminación antropogénica, la presencia humana debido a la investigación científica, las actividades pesqueras, el turismo y/o el transporte de partículas de largo alcance (corrientes oceánicas y/o circulación atmosférica) han generado la presencia de este residuo antrópico en la región.

En la Campaña Antártica de Verano (CAV) 2022/2023, investigadores del instituto Antártico Argentino han instalado, por primera vez, muestreadores atmosféricos pasivos en las inmediaciones de la estación científica Base Carlini, con el objetivo de evaluar tanto el grado de influencia de las actividades humanas en la contaminación atmosférica local, como el transporte de largo alcance a través de vientos y masas de aire desde regiones remotas.

El análisis de las muestras ha indicado la presencia mayoritaria de microfibras de origen plásticos en los sitios de monitoreo. También se han hallado fragmentos de origen mineral y antrópico. Mientras que los estudios de μ -Raman fueron realizados en el CEQUINOR, las investigaciones mediante microespectroscopía de infrarrojo fueron realizados en Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (SIRIUS, LNLS) ubicado en la ciudad de Campinas, San Pablo, Brasil. Los resultados revelaron la presencia de diversos materiales plásticos poliméricos, incluidos poliamidas, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliésteres, polietilenos, polipropilenos, y la presencia de materiales de celulosa semisintética (algodón teñido), ampliamente utilizados en la industria textil. Además, se detectaron varios pigmentos asociados con la industria textil y plástica, como el índigo, las ftalocianinas de cobre azul y el reactivo azul 238.

ACTIVIDAD ANTIPROLIFERATIVA Y MECANISMOS DE ACCIÓN DE UN NUEVO Y POTENTE METALOCOMPUESTO ANTICANCERÍGENO CuHL1 EN CÉLULAS HUMANAS DE TNBC

Lucía Santa María de la Parra,¹ Lucía M. Balsa,¹ Nazia Nayeem,^{2,3} Maria Contel,^{2,3} Ignacio E. León^{1,4}

¹CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, Asociado a CIC), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata 1900, Argentina; ²Brooklyn College Cancer Center BCCC-CURE, Brooklyn College, The City University of New York, 2900 Bedford Avenue, Brooklyn, New York 11210 (USA); ³Department of Chemistry, Brooklyn College, The City University of New York, 2900 Bedford Avenue, Brooklyn, New York 11210 (USA); ⁴Cátedra de Fisiopatología, Departamento de Ciencias Biológicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata 1900, Argentina.

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

El cáncer de mama es el tipo de cáncer más común entre las mujeres, representando el 32,1% de los casos en Argentina [1]. El cáncer de mama triple negativo (TNBC) es un subtipo agresivo de cáncer de mama caracterizado por una alta invasividad, un alto potencial metastásico, propensión a la recaída y un mal pronóstico. En consecuencia, desarrollar estrategias terapéuticas innovadoras para el TNBC se ha vuelto esencial para la práctica clínica.

En este trabajo demostramos la potencia anticancerígena de nuestro complejo de Cu(II) más recientemente sintetizado y reportado derivado de acilhidrazona, [Cu(N-N-Fur)(NO₃)(H₂O)] (CuHL1) [2], en un panel de líneas celulares humanas de TNBC con características distintivas (MDA-MB-231, MDA-MB-157, MDA-MB-468 y HCC1806). CuHL1 mostró un efecto citotóxico altamente significativo en todas las células probadas, con valores de IC₅₀ entre 1,5 y 2,7 µM a las 24 h de tratamiento. Se realizaron análisis adicionales en células MDA-MB-231 para revelar el mecanismo de acción del complejo. CuHL1 produjo un incremento de las especies reactivas de oxígeno (EROs) a partir de 1 µM luego de 3 h de incubación. Este complejo también indujo la muerte celular por apoptosis, demostrado por un aumento de células apoptóticas tempranas a 1 µM y un incremento de células apoptóticas tardías a 1 y 2,5 µM después de 24 h de tratamiento. Finalmente, se realizó un análisis proteómico mediante label-free quantification utilizando el Orbitrap LC-MS/MS (Thermo Scientific™, Waltham, MA, EE. UU.). Entre las 34 proteínas diferencialmente expresadas, 19 fueron reguladas positivamente y 15 negativamente por el tratamiento con 1 µM de CuHL1. Es interesante remarcar que BCAR3 (Breast cancer anti-estrogen resistance 3) se encontró regulado negativamente, dado que se ha reportado previamente que su alta expresión en TNBC, se correlaciona con peores resultados y efectos de quimiorresistencia en los pacientes [3]. Aunque sería necesario realizar otros ensayos proteómicos para validar nuestros resultados, CuHL1 se posiciona como un candidato prometedor para potenciales terapias anti-TNBC y sería interesante probar este complejo en estudios *in vivo*.

Referencias

- [1] Observatorio Global del Cáncer. *GLOBOCAN*, **2020**.
- [2] Santa María de la Parra, L.; Balsa, L.M.; León, I.E. *Drug Discov. Today*, **2024**, 29(9), 104100.
- [3] Arras, J.; Thomas, K.S.; Myers, P.J.; Cross, A.M.; Osei, A.D.; Vazquez, G.E. *Am J Cancer Res.*, **2021**, 11(10), 4768.

ACTIVIDAD SUPERÓXIDO DISMUTASA DE COMPLEJOS DE COBRE ANCLADOS COVALENTEMENTE A SÍLICA MESOPOROSA

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

¹ Instituto de Química de Rosario-CONICET; Blv. 27 de Febrero 210 bis, 2000, Rosario, Argentina.

² Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario; Suipacha 531, 2000, Rosario, Argentina.

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

Introducción

Las superóxido dismutasas (SODs) catalizan la dismutación de $O_2^{\cdot-}$ y constituyen la principal defensa biológica contra este metabolito. En numerosas patologías, la producción de especies reactivas de oxígeno supera la capacidad de las enzimas endógenas para eliminarlas, produciendo daño celular. Debido a las limitaciones en el uso de la enzima SOD como agente terapéutico, las investigaciones se han centrado en compuestos miméticos que actúen como antioxidantes catalíticos; entre ellos, complejos de Cu(II) con bases de Schiff [1]. Con el fin de evitar procesos de degradación/oligomerización que suelen ocurrir en fase acuosa, la química de coordinación bionspirada ha evolucionado hacia la inmovilización de los complejos metálicos en soportes sólidos donde puede lograrse un confinamiento similar al creado por las metaloproteínas. [2] Por ello, en este trabajo se presentan dos complejos de Cu(II) miméticos de SOD con ligandos “clickables” (Figura 1), aislados y estabilizados por anclaje covalente a sílica mesoporosa funcionalizada con azida a través de la cicloadición [2+3] azida-alquino, conocida como “click chemistry”. El objetivo perseguido consiste en evaluar el efecto de la unión covalente sobre la actividad SOD y el reuso de estos catalizadores híbridos respecto a los análogos obtenidos con bases de Schiff y encapsulados por intercambio iónico en sílica mesoporosa de igual tamaño de poro.

Resultados

Los complejos [Cu(hbpabn)] (hbpabn = 1,4-bis[(2-hidroxibencil)(propargil)amino]butano), y [Cu(pyrpabn)] (pyrpabn = 1,4-bis[(2-piridilmetil)(propargil)amino]butano) se obtuvieron y caracterizaron en estado sólido y solución por técnicas espectroscópicas y electroquímicas. La actividad SOD se evaluó empleando el ensayo indirecto de inhibición de la fotorreducción de nitro blue tetrazolium, en buffer fosfato de pH 7.8, obteniéndose $k_{SOD}([Cu(hbpabn)]) = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{SOD}([Cu(pyrpabn)]) = 3.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En fase homogénea, estos complejos presentan actividad SOD similar a los formados con bases de Schiff con igual longitud de cadena central, y más de un orden de magnitud superior que los formados con derivados de 1,3-diaminopropano. Ambos complejos unidos covalentemente a sílica mesoporosa SBA-15 modificada con azida mantuvieron la actividad SOD y mostraron mayor estabilidad que los encapsulados por interacciones electrostáticas.

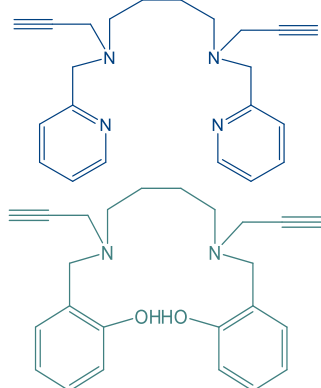


Figura 1. Ligandos clickables

Referencias

- [1] Richezzi, M.; Ferreyra, J.; Puzzolo, J.; Milessi, L.; Palopoli, C.; Moreno, D.; Hureau C.; Signorella, S. *Eur. J. Inorg. chem.*, **2022**, e202101042.
- [2] Rayati, S.; Khodaei, E.; Nafarieh, P.; Jafarian, M.; Elmi, B.; Wojtczak, A. *RCV, Adv.*, **2022**, 10,17026-17036.

¿DEBE SER EL MATE CONSIDERADO COMO FAVORECEDOR DE LA LITIASIS OXOCÁLCICA? CUANTIFICACIÓN DE OXALATO EN YERBA MATE

Mariana G. Silva, María L. Villalba, 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. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.

Correo electrónico de contacto: marianasilva@quimica.unlp.edu.ar, mlvillalba@quimica.unlp.edu.ar

Se ha determinado que el oxalato de calcio (CaC_2O_4) se encuentra presente en diversas matrices naturales. Mediante estudios espectroscópicos se ha encontrado su presencia en distintas especies de suculentas (*Agavaceae*, *Aizoaceae* y *Asphodelaceae*) [1] y en una amplia gama de alimentos, siendo los productos vegetales, especialmente las verduras de hoja verde, las principales fuentes de oxalatos soluble. Este compuesto se ha asociado en gran medida con hiperoxaluria, formación de cálculos renales y, en casos más graves, oxalosis sistémica [2].

En el CEQUINOR se lleva a cabo un proyecto que tiene como objetivo la determinación química cuali y cuantitativa de litiasis. Según nuestra experiencia, una de las recomendaciones médicas a pacientes que han tenido episodios litíasicos es el consumo de líquidos para evitar las recidivas. Al no figurar el mate dentro del listado de alimentos favorecedores de litiasis oxocálcica, el mismo no está desaconsejado para estos pacientes. Teniendo en cuenta que las infusiones preparadas a partir de la yerba mate *Ilex paraguariensis* se encuentran entre las más consumidas en nuestro país, resulta necesario investigar si deben o no ser incluidas en este listado.

El objetivo de este trabajo fue la determinación del contenido de oxalato en infusiones de yerba mate de dos marcas comerciales. Para ello se prepararon tisanas directas a 95 °C (matecocido), posteriormente se separó el producto vegetal, se tomó una alícuota y se procedió a realizar una reacción de metilesterificación para transformar el oxalato presente en dimetiloxalato [3]. La cuantificación se realizó mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopia de masas, a partir de una curva de calibración con estándar externo.

Se determinó que una taza de matecocido (1 saquito de 2 g en 250 mL), contiene entre 6 y 11 mg de oxalato, dependiendo de la marca de yerba mate analizada. Considerando que la infusión de té negro contiene ~12 mg de oxalato [4] y que su consumo está restringido para pacientes con litiasis renal, los resultados de esta investigación indican que la yerba mate debería ingresar al listado de alimentos favorecedores de litiasis oxocálcica.

Agradecimientos: A la Facultad de Ciencias Exactas (Proyecto de Extensión), a la UNLP (11/X971) y al CONICET.

Referencias

- [1] Monje, P. V.; Baran, E. J. Z. *Naturforsch.*, **2010**, 65 c, 429
- [2] Salgado, N.; Silva, M. A.; Figueira, M. E.; Costa, H. S.; Albuquerque, T. G. *Foods*, **2023**, 12, 3201.
- [3] Ohkawa, H. J. *Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1985**, 68.
- [4] Mataix Verdú FJ. Tabla de composición de alimentos. 5ª ed. Granada: Editorial Universidad de Granada; **2011**. ISBN-13: 9788433849809.

INFLUENCIA DE LA IRRADIACIÓN UV-VIS EN EL EQUILIBRIO CONFORMACIONAL DE LA 1,1,3-TRICLORO-3,3,1-TRIFLUOROACETONA EN MATRICES CRIOGÉNICAS DE Ar Y N₂

Agustín Spaltro, Diego F. Castillo Ortiz, Luciana M. Tamone, Rosana M. Romano

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

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

Las cetonas polihalogenadas son de gran interés dada su versatilidad en síntesis orgánica. La presencia de los halógenos condiciona sus propiedades electrónicas y conformacionales, afectando su reactividad [1].

En este trabajo se llevó a cabo el análisis del equilibrio conformacional de la 1,1,3-tricloro-3,3,1-trifluoroacetona (TCTFA) mediante una combinación de espectroscopias vibracionales (FTIR en fase gaseosa, Raman y FTIR de matriz de Ar y N₂). Los resultados fueron respaldados por cálculos computacionales utilizando métodos ab-initio y DFT. La superficie de energía potencial calculada permite determinar los mínimos de energía, prediciendo así un equilibrio entre tres formas a temperatura ambiente, siendo el conformero *gauche-anti* (con el doble enlace C=O en *gauche* con respecto al enlace C-Cl y *anti* respecto al C-F) la forma preferida, seguida por el rotámero *syn-gauche*. A través de la irradiación con luz UV-visible durante diferentes tiempos (15 y 30 s y 1, 2, 4, 8, 16, 32, 62 y 109 min), se pudo observar un proceso de interconversión conformacional (Figura 1), comprobado por el incremento de la intensidad de bandas correspondientes a los conformeros de menor energía

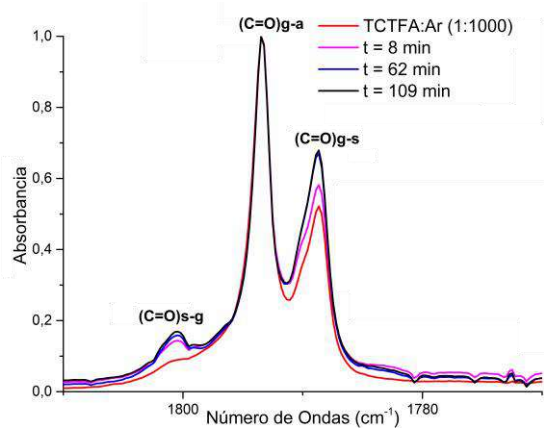


Figura 1. Espectro FTIR en la región carbonílica de una matriz de TCTFA:Ar 1:1000 luego del depósito (trazo rojo), y después de 8 (trazo rosa), 62 (trazo azul) y 109 minutos (trazo negro) de irradiación con luz UV-visible.

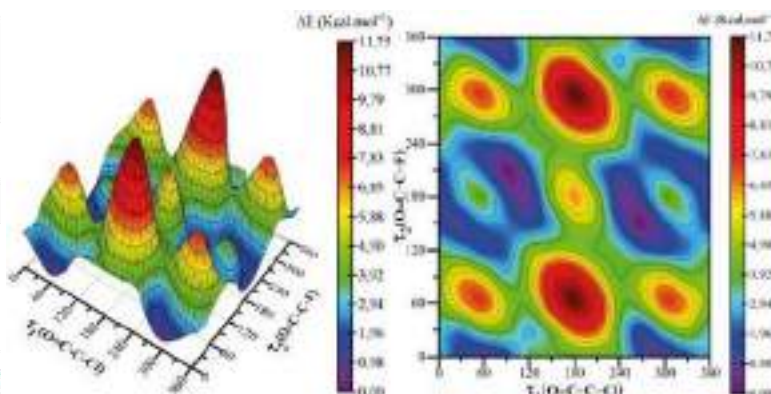


Figura 2. Superficie de energía potencial y mapa de contorno de la TCTFA calculada con la aproximación B3LYP/6-31+g(d)

Agradecimientos: Al CONICET (PUE-22920170100053CO), la UNLP (11/X971) y la ANPCyT (PICT 2020-3746) por el apoyo financiero.

Referencias

[1] Pattison, G. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2017**, 13, 2915–2921.

COMPLEJOS MOLECULARES PF_5 - ACETONITRILO

**Agustín Spaltro,¹ Marcos I. Leone,¹ Rosana M. Romano,¹ Carlos O. Della Védova,¹
Holger Pernice,² Sebastian Hasenstab-Riedel²**

¹ 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; ² Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin, Alemania.

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

Dentro del desarrollo en la producción de sales para electrolitos de baterías ión-Li, el LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio) es el más ampliamente utilizado ya que proporciona una buena temperatura de funcionamiento y una gran conductividad iónica. Su síntesis puede llevarse a cabo bajo diferentes modalidades¹. Uno de estos métodos, que no resulta el más eficiente, conlleva el uso de dos reactivos como $\text{PF}_5(\text{g})$ (pentafluoruro de fósforo) y CH_3CN (acetonitrilo), sustancias de toxicidad elevada pero que no son corrosivas cuando se los manipula en condiciones seguras. Estas dos especies presentan propiedades químicas muy diferentes, ya que el PF_5 hidroliza fácilmente, formando HF y OPF_3 , mientras el CH_3CN es un solvente conocido por su inercia química, por lo que puede resultar interesante el estudio tanto de su interacción como de su posible reacción.

Se ha encontrado, que estas dos especies tienen la posibilidad de formar complejos moleculares, observados mediante la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, junto con espectroscopía FTIR, donde pueden verse la aparición de nuevas bandas que no pueden ser atribuidas a los monómeros aislados.

Estos complejos moleculares pueden adoptar diferentes geometrías, producto de distintas interacciones entre los átomos. Las posibles estructuras fueron encontradas mediante Docking

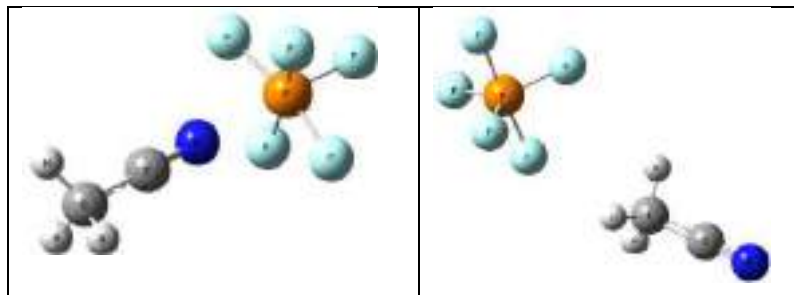


Figura 1. Complejos moleculares $\text{PF}_5:\text{CH}_3\text{CN}$ optimizados con la aproximación B87M-V def2QZVPPD.

molecular usando el método semi-empírico GFN2-xTB, desarrollado para cálculos rápidos y precisos de las propiedades electrónicas y estructurales de complejos moleculares. Las estructuras encontradas fueron se optimizaron mediante los métodos B97M-D4 y B97M-V con la base def2-QZVPPD utilizando el software libre Orca 6.0. Los mínimos encontrados se pueden observar en la Figura 1.

Agradecimientos. Al CONICET (PUE-22920170100053CO y PIP-342), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT-2018-4355 y 2020-3746) por el apoyo financiero.

Este trabajo utilizó recursos computacionales del CCAD de la Universidad Nacional de Córdoba (<https://ccad.unc.edu.ar/>), que forman parte del SNCAD del MinCyT de la República Argentina.

Referencias

[1] Susarla, N., Ahmed, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 3754.

ANÁLISIS COMPUTACIONAL APLICADO A LA CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO DE COBRE CON LAMIVUDINA

Facundo Tarasi¹, Axel Toledo², María Soledad Islas³

¹Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física/INQUIMAE, FCEyN, UBA, Intendente Güiraldes 2160, CABA, Argentina. ²CEQUINOR-CONICET-CICPBA-UNLP, FCE, UNLP, Bv. 120 N° 1465, 1900, La Plata, Argentina. ³Departamento de Química y Bioquímica, FCEyN, UNMdP, Funes 3350, Mar del Plata, Argentina.

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

La lamivudina es un inhibidor de la transcriptasa inversa utilizado principalmente en el tratamiento del VIH y la hepatitis B. Con el objetivo de potenciar su efecto biológico, se ha sintetizado y estudiado previamente un complejo cristalino con cobre(II), CuLami[1,2]. En este trabajo, se realizaron cálculos computacionales para respaldar y proponer nuevas asignaciones a los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopías UV-vis y FTIR.

Las frecuencias vibracionales se calcularon usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) al nivel ω B97X-D4/def2-TZVP. Para el complejo CuLami, se partió de la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X [2]. En el caso de la lamivudina, fue necesario usar un clúster de 5 moléculas debido a la red de puentes de hidrógeno presente (Fig. 1a). Las frecuencias obtenidas, junto con sus corrimientos debido a la complejación, mostraron buena concordancia con las observadas mediante FTIR (Fig. 1b).

Las energías de las primeras transiciones electrónicas se calcularon mediante DFT dependiente del tiempo (TD-DFT), con acetonitrilo como solvente implícito. El análisis de orbitales naturales de transición (NTOs) indicó un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ para el complejo. Las longitudes de onda calculadas (693, 572, 542 y 541 nm) se correspondieron de forma excelente con las bandas anchas observadas mediante espectroscopía UV-vis centradas en 570 y 680 nm.

En conclusión, los cálculos computacionales proporcionaron una asignación confiable de los datos obtenidos mediante FTIR y UV-vis, apoyando la caracterización del complejo CuLami.

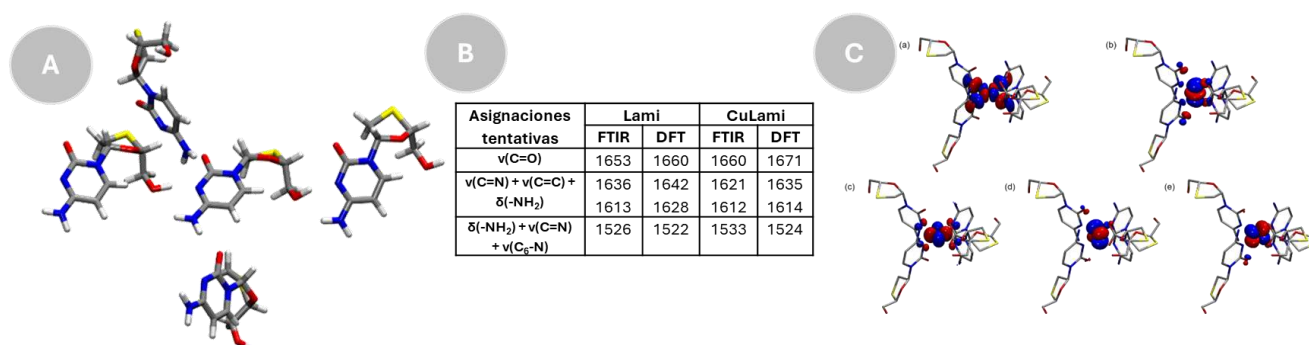


Figura 1: a) clúster de 5 lamivudinas, b) tabla de frecuencias FTIR experimentales y calculadas por DFT, c) Orbitales naturales de transición calculados para el complejo CuLami.

Referencias

- [1] Villa, C.; Cadavid, J.F.; Toledo, A.; Soria, D.B.; Islas, M.S. *XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, **2019**, ISBN 978-987-754-185-4, 63.
[2] Echeverría, G.A.; Piro, O.E. CCDC 2362923, **2024**

ESTUDIOS SERS DE FTALOCIANINAS DE COBRE SOBRE PLATAFORMAS FLEXIBLES

Erika M. Valdivia Lozada, A. Lorena Picone, 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. Blvd. 120 N°1465, La Plata (1900), Argentina.

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

En un estudio microespectroscópico reciente sobre un cuadro de Tintoretto perteneciente al Museo Provincial de Bellas Artes Emilio Pettoruti [1] se encontró la presencia de ftalocianinas de cobre azul y verde, lo que evidencia una intervención de la obra, ya que estos pigmentos fueron sintetizados por primera vez en la primera mitad del siglo XX [2]. Las ftalocianinas han sido ampliamente empleadas en tareas de restauración. Por ejemplo, se ha identificado su presencia en la pintura "Madonna della Misericordia" de la Galería Nacional de Parma [3].

La espectroscopia Raman es una herramienta muy valiosa para el estudio de piezas del patrimonio histórico y cultural por su carácter no destructivo, aunque tiene la desventaja de que las señales Raman pueden ser en algunos casos débiles. Por otra parte, la espectroscopia Raman intensificada por fenómenos de superficie (SERS) se caracteriza por presentar importantes intensificaciones de las señales debido a la presencia de un sustrato metálico nanoestructurado.

El objetivo de este trabajo es la búsqueda de metodologías no invasivas para el estudio de obras de arte, haciendo uso de plataformas SERS flexibles empleadas a modo de sello, que permitan la identificación de pigmentos en muy pequeñas cantidades, del orden de ultra trazas. Para ello se preparó y caracterizó un gel de agar conteniendo nanopartículas "esféricas" de plata, que fue anteriormente fabricado por nuestro grupo y empleado en diversas aplicaciones.

Sobre este gel se sembraron suspensiones de ftalocianinas de cobre (tanto azul como verde) en diferentes solventes. Estos pigmentos son muy poco solubles en la mayoría de los solventes, por lo cual se recurrió al empleo de suspensiones. Se midieron los espectros SERS de diferentes suspensiones de las ftalocianinas sobre las plataformas SERS preparadas, haciendo uso de diferentes líneas de excitación Raman, teniendo en cuenta que estos pigmentos presentan además efecto Raman resonante. Los espectros SERS se compararon además con los espectros Raman de las ftalocianinas sólidas. Las diferencias en las intensidades relativas permiten inferir las interacciones entre la molécula y la plataforma.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que el método propuesto podría ser empleado para un análisis no invasivo de obras de arte, aunque presenta como desventaja la muy baja solubilidad de las ftalocianinas en diferentes solventes.

Agradecimientos: a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP 11/X971), a la ANPCyT (PICT 2017-2034) y al CONICET (PIP-342) por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] Romano, R. M.; Pellizzari, J.; Ruvitusso, F. L.; Pietrodangelo, G.; Picone, A. L.; Rossi, N. G.; Della Védova, C. O. *Journal of Molecular Structure*, **2024**, 140163.
- [2] Linstead, R. P. *Journal of the Chemical Society*, **1934**, 1016.
- [3] Zalaffi M. S.; Agostinelli I.; Karimian N.; Ugo P. *Heritage*, **2020**, 3, 1344.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO DE Zn(II) CON SACUBITRILO Y SU EVALUACIÓN CARDIOVASCULAR JUNTO AL COMPLEJO Zn-VALSARTAN.

Alexandra Velasquez Bravo¹, Jorge O. Velez Rueda², Verónica De Giusti², Evelina G. Ferrer¹, Valeria R. Martinez², Patricia A.M Williams¹

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR). CONICET-UNLP asociado a CICPBA. Fac. Ciencias Exactas. La Plata (1900) Argentina; ² Centro de Investigaciones Cardiovasculares (CIC). CONICET.UNLP. Fac. Ciencias Médicas. La Plata. Argentina (1900).

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

Las enfermedades cardiovasculares son la principal causa de mortalidad mundial y su prevención o reversión dependen en parte de un adecuado manejo farmacológico. La combinación entre bloqueador del receptor de Angiotensina II valsartán (Vals) y el inhibidor de neprilisina sacubitrilo (Sac), es ampliamente utilizada para tratar la hipertensión y daño cardíaco. En este trabajo, proponemos evaluar, la acción del ZnSacubitrilo y su efecto sinérgico con el complejo ZnValsartan, el cual fue sintetizado en años anteriores en nuestro grupo de investigación [1]. Para ello, se realizó la síntesis del complejo ZnSacubitrilo (ZnSac). Posteriormente, se realizaron estudios en estado sólido y en solución a partir de técnicas como espectroscopías UV-Vis, FTIR, Raman, medidas de conductividad y análisis elemental (C, H, N, O, Zn). Se compararon los modos vibracionales del sacubitrilo protonado (HSac), de su sal de sodio (NaSac) y del complejo ZnSac. El modo de estiramiento C=O (débil en Raman) se asignó a la banda de 1713 cm^{-1} (COOH, HSac) la cual presenta menor intensidad en NaSac y ZnSac. Para estos últimos, aparecen los modos de estiramiento antisimétrico (1650 cm^{-1} solapada con la banda de estiramiento $\nu\text{C=O}$, amida I en Raman) y simétrico de COO^- (1410 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} , respectivamente [2]). El desplazamiento espectral entre ambas bandas es indicativo de la coordinación del grupo carboxilato con el catión de zinc. Asimismo, la banda asignada al grupo OH (3527 cm^{-1} HSac) desaparece por desprotonación y/o coordinación. El efecto antihipertensivo se evaluó en ratas SHR (macho, 12 semanas de edad, 200-300 g). Las ratas se dividieron aleatoriamente en 8 grupos: no tratadas (control) y tratadas con Vals, Sac, ZnVals, ZnVals/Sac, ZnSac, ZnVals/ZnSac o ZnCl_2 , en dosis equivalentes molares, durante 8 semanas. Se registró la presión arterial sistólica y diastólica y la frecuencia cardíaca (FC) semanalmente y se hallaron los parámetros de hipertrofia cardíaca (HC) mediante ecocardiografía. Tanto ZnSac como ZnVals lograron reducir la PAS y la PAD comparado con Vals y Sac por separado, pero ZnVals/ZnSac no sólo presentó un efecto mayor sino que además produjo disminución de la Frecuencia Cardíaca (FC). La administración de ZnVals o combinado con ZnSac revirtió la HC evidenciado por la reducción de la masa cardíaca. Por lo tanto, el tratamiento de ZnSac con el complejo de coordinación ZnVals produjo mejoras en los efectos antihipertensivos, logrando disminuir la hipertrofia cardíaca y con esto, mejoró el ritmo cardíaco, así como la contractilidad. Estos hallazgos iniciales nos orientan hacia nuevos experimentos para considerar esta combinación farmacológica como una alternativa prometedora en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares.

Referencias

- [1] Martínez, V.R.; Aguirre, M.V.; Todaro, J.S.; Ferrer, E.G.; Williams, P.A.M. *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 939.
[2] Smith, B. J. *Spectrosc.*, **2018**, *33*, 24.

COMPRENDIENDO LA FLUORESCENCIA DE PARAQUAT EN MONTMORILLONITA: UN ENFOQUE TEÓRICO-EXPERIMENTAL

Gustavo D. Belletti¹, Juan Pablo Sánchez¹, Mariana Etcheverry², Graciela Zanini² y Paola Quaino¹

¹ IQAL (CONICET-UNL), Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina

² INQUISUR (CONICET-UNS) - Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: pquaino@fiq.unl.edu.ar

El paraquat (PQ) es un herbicida ampliamente utilizado en muchos países del mundo y prohibido en otros debido a su toxicidad. Este herbicida es conocido por ser altamente tóxico, con una LC50 de 150 mg kg⁻¹, y tanto las ingestas accidentales como intencionales han provocado un gran número de muertes. A su vez, en los últimos años también se ha reportado que es responsable de enfermedades degenerativas como el Parkinson. En relación a esto, se ha encontrado que empleando la arcilla montmorillonita (MMT) se ha logrado inmovilizar y eliminar PQ del agua, demostrado por múltiples investigaciones que buscan estudiar dicho efecto.

Sin duda, es crucial no solo eliminar el PQ de los sistemas acuosos, sino también detectarlo y cuantificarlo de manera fácil y efectiva. La emisión de fluorescencia es una técnica muy deseable para este propósito, ya que es sencilla, económica y evita el uso de disolventes orgánicos. Aunque el PQ no es fluorescente en soluciones acuosas, recientemente se logró su cuantificación mediante fluorescencia al adsorberlo en MMT [1]. Villamure et al. atribuyeron la emisión de fluorescencia del PQ adsorbido en MMT al aumento de rigidez molecular resultante de la adsorción [2]. Estos sugieren que la emisión fluorescente se debe a la rigidez molecular inducida por la intercalación del PQ entre las capas de arcilla, inhibiendo la rotación de sus anillos aromáticos y promoviendo la emisión no radiativa. Sin embargo, esto no ha sido confirmado teóricamente. El objetivo de este trabajo es mediante el empleo de cálculos de primeros principios y experimentos de difracción de rayos X, UV-vis y luminiscencia explicar las propiedades electrónicas, geométricas y espectroscópicas del PQ libre e intercalado en MMT, proporcionando una comprensión más profunda de los fenómenos de fluorescencia.

Los resultados obtenidos del modelado y cálculo teórico del sistema coinciden con el comportamiento experimental de absorción UV-vis y luminiscencia observado del PQ adsorbido en MMT. Se ha encontrado mediante el análisis de las densidades de estados (DOS) del sistema PQ+MMT que las transiciones electrónicas de relajación y excitación involucran principalmente al PQ y no a los estados de la MMT, cuya perturbación (electrónica) es mínima cuando se inserta. A su vez, la ausencia de luminiscencia en solución parece deberse a la posibilidad de desactivación del PQ libre, debido a las múltiples estructuras y estados electrónicos posibles por la rotación libre de sus anillos aromáticos a temperatura ambiente. Sin embargo, dentro de la MMT, nuestros resultados muestran que esta rotación libre se restringe, limitando la posibilidad de rotación y permitiendo que el estado excitado persista lo suficiente como para relajarse y emitir luz.

Referencias

- [1] Dominguez, M. A.; Insausti, M.; Ilari, R.; Zanini, G. P. *Analyst*, **2019**, 144(10), 3357.
[2] Villemure, G.; Detellier, C.; Szabo, A. G. *Langmuir*, **1991**, 7(6), 1215.