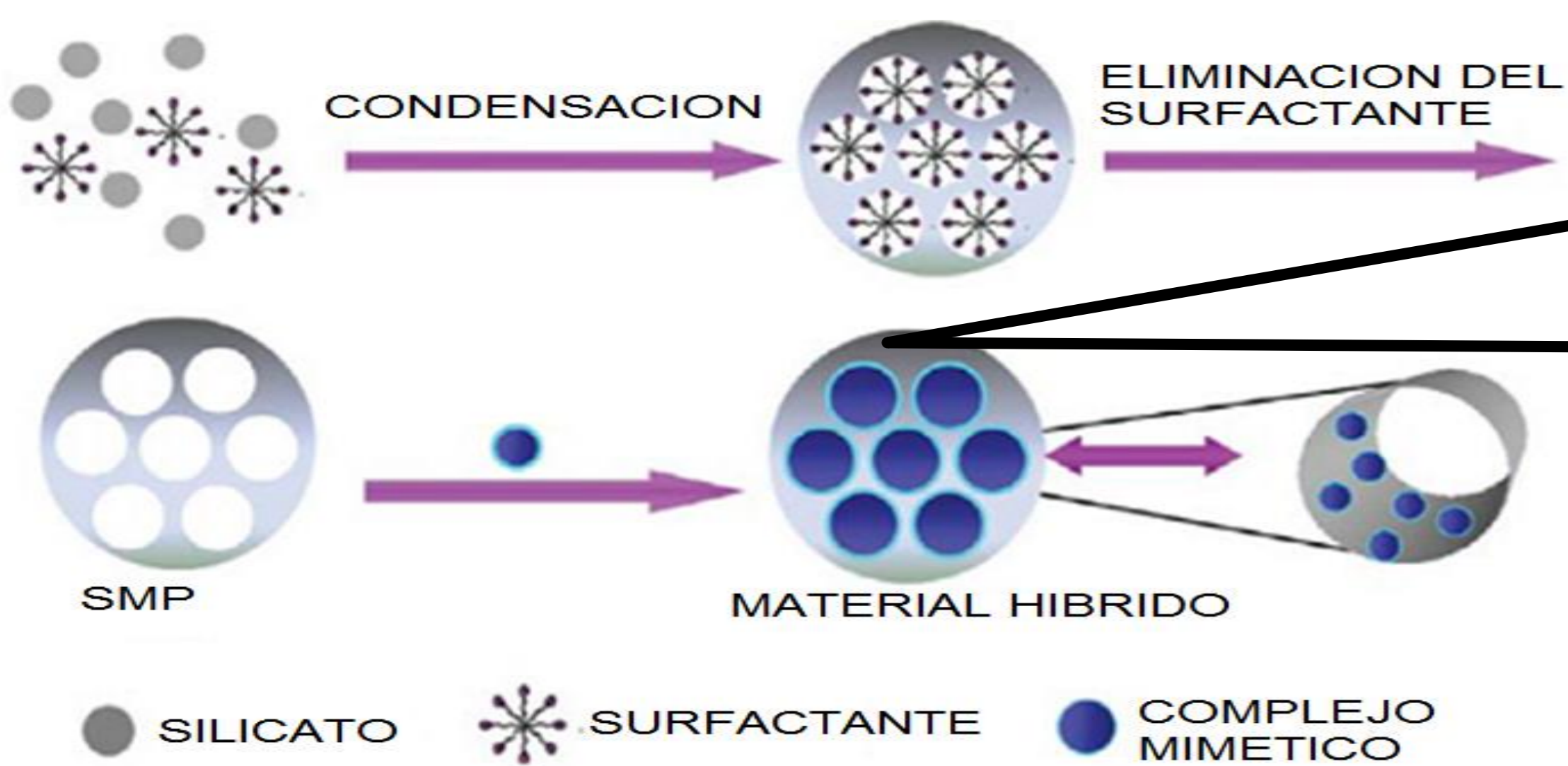




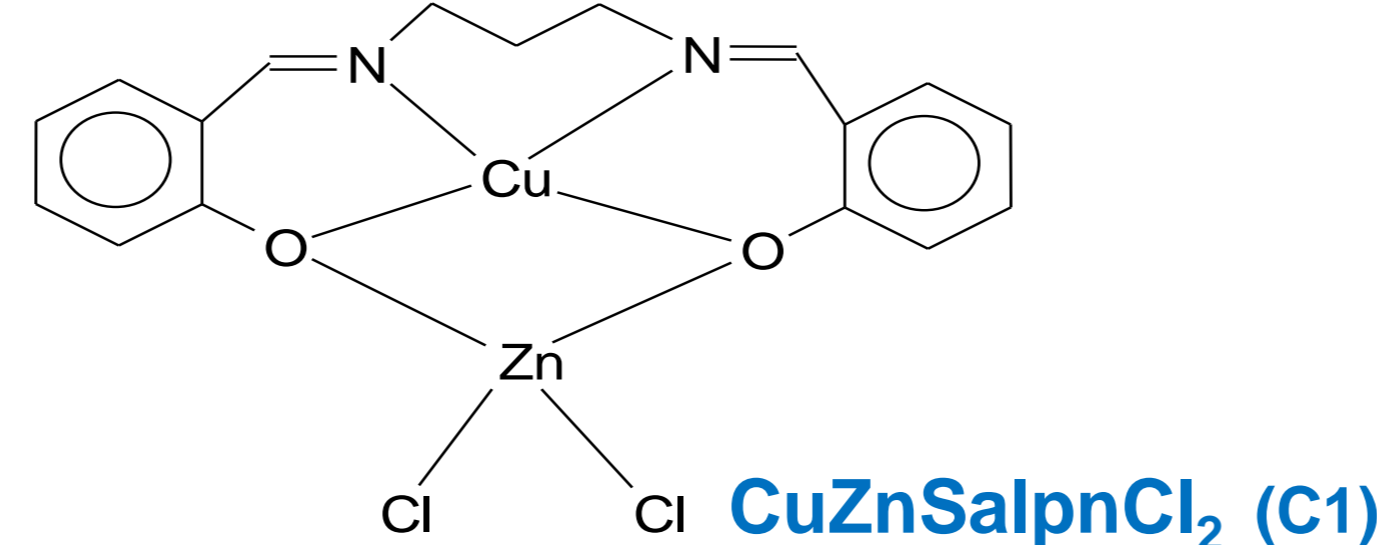
Introducción

El uso de sílicas mesoporosas (SMP) como soporte de complejos bioinorgánicos es de gran interés por su gran superficie, mesoestructura controlable, buena estabilidad mecánica y química y superficie fácilmente modificable. En este trabajo, un complejo mimético de la enzima superóxido dismutasa SOD: [CuZn(salpn)Cl₂] (H₂salpn = 1,3-bis(salicylideneamino)propano), se insertó con éxito en los nanocanales de cuatro tipos de SMP: SBA-15, MCM-41, MSN y MSSP con retención de la mesoestructura de sílice. Los materiales resultantes se caracterizaron a partir de diferentes técnicas. Se compararon los resultados obtenidos con el complejo encapsulado y libre con el fin de resaltar el papel de los nanocanales de sílice mesoporosa en la actividad de la SOD y la estabilidad del catalizador.

Materiales y Métodos



COMPLEJO SINTETIZADO



Síntesis de las sílicas:

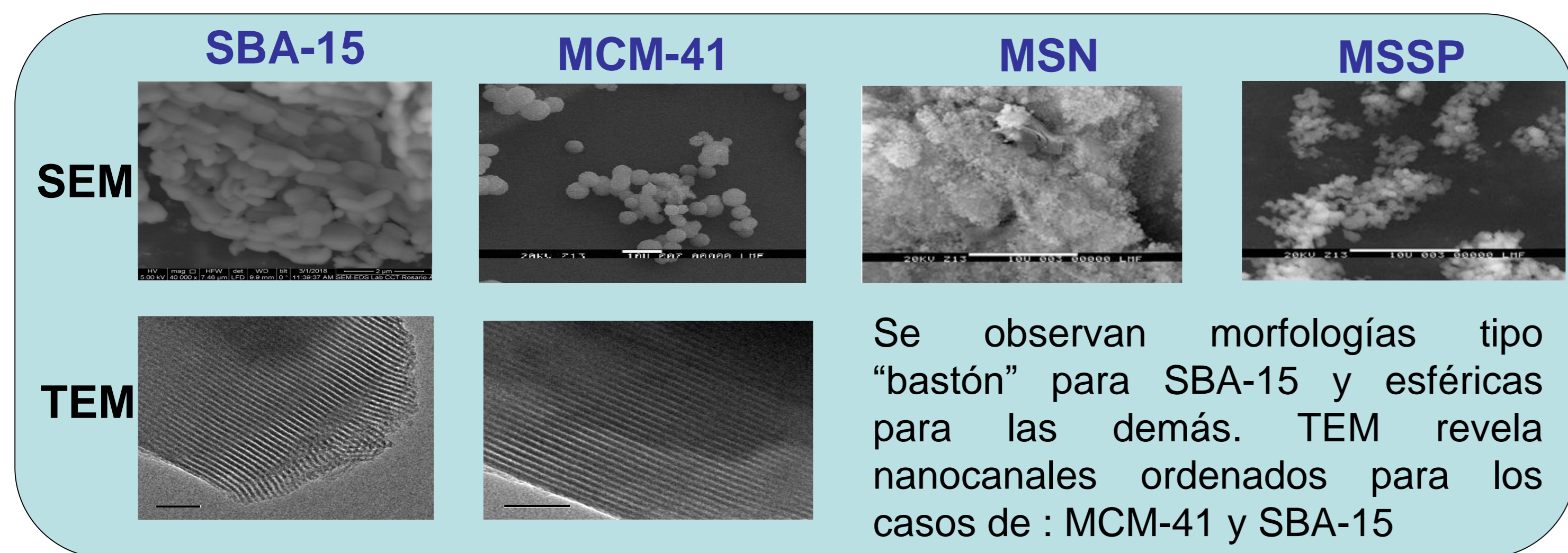
SBA-15 a partir de P-123, HCl y TEOS ; y calcinación a 550°C

MCM-41 a partir de P-123, C16 TAB, HCl y TEOS ; y calcinación a 600°C

MSN: a partir de CTAB, NaOH, H₂O y TEOS; **extracción con solvente.**

MSSP: a partir de CTMABr, H₂O, TEOS, EtOH y NH₄OH; calcinación a 550°C

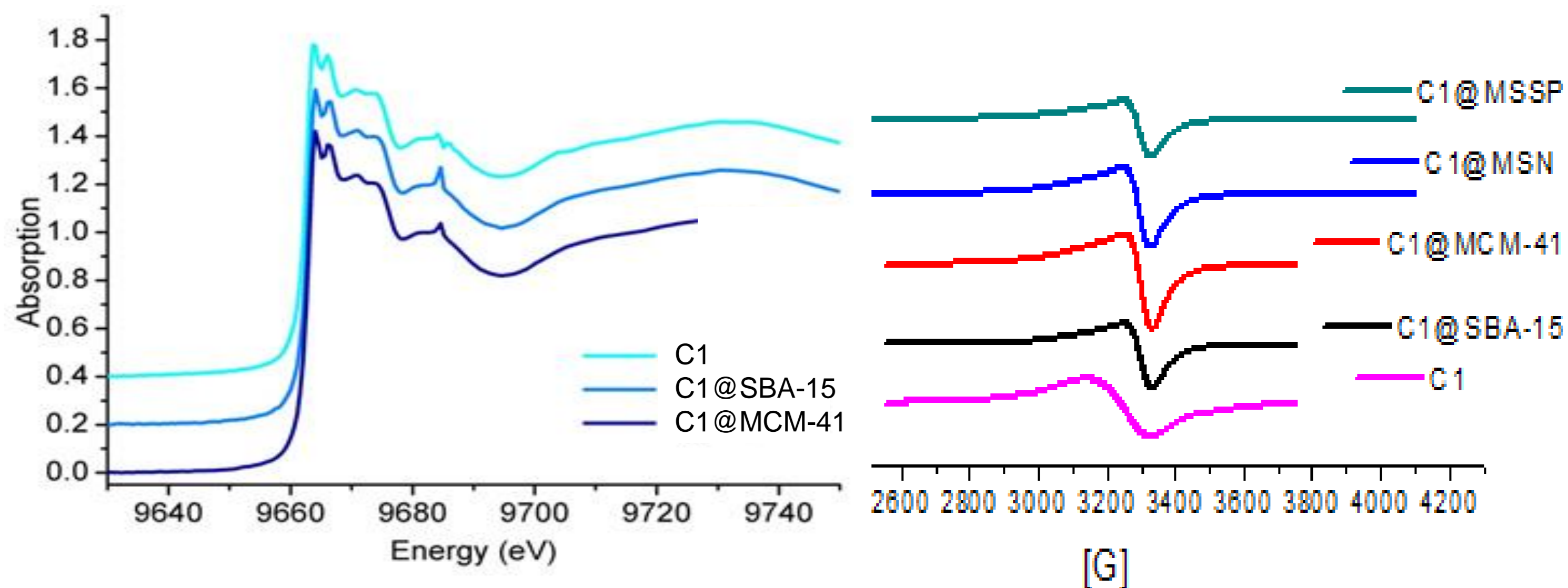
Resultados



Se observan morfologías tipo "bastón" para SBA-15 y esféricas para las demás. TEM revela nanocanales ordenados para los casos de : MCM-41 y SBA-15

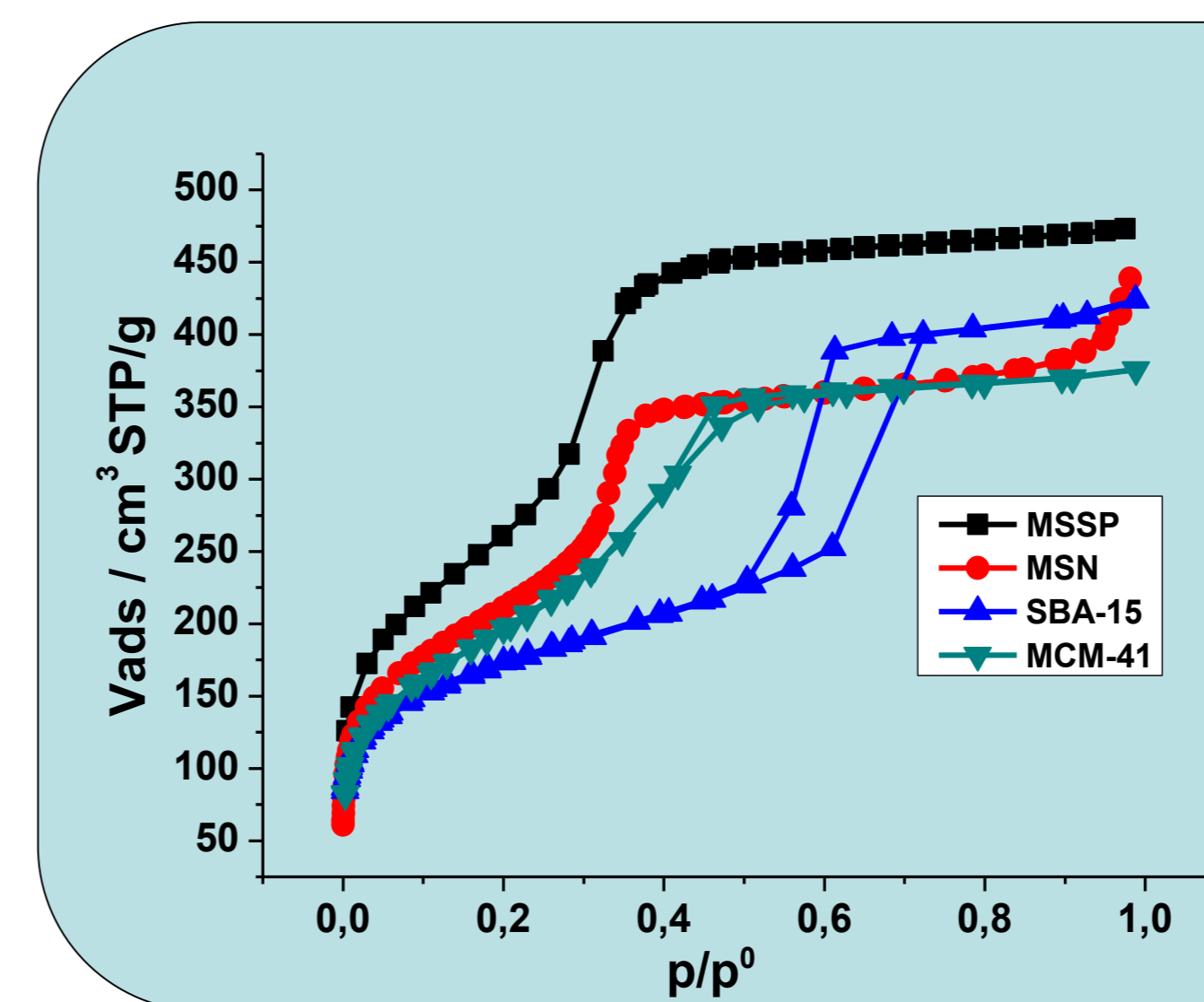
CENTRO METALICO- análisis por EPR y XANES

Los sitios metálicos de los complejos libres presentan geometrías plano cuadrada. La inmovilización de los complejos a las SMP distorsiona levemente la geometría del sitio metálico, que corroboramos con cálculos en EPR del factor f: relación $g_{||}/A_{||}$. Dicha distorsión (que es un tanto mayor en MCM-41, como así también en MSN y MSSP con respecto a SBA-15, ya que contienen poros mas pequeños) puede facilitar la catálisis de la dismutación del anión superóxido, aumentando la actividad catalítica.



RELACIÓN COMPLEJO/SMP:
Por absorción atómica de Cu se obtuvo la cantidad de complejo unido por 100 g muestra

Compuesto	mmoles Complejo / 100g material
C1@SBA-15	14,07
C1@MSN	58,9
C1@MSSP	43,36
C1@MCM-41	48,02



CARACTERÍSTICAS TEXTURALES:

Considerando las curvas de adsorción-desorción de N₂, para las **SMP libres, o unidas a complejos**, se observa:
* el tamaño de mesoporos es mayor en SBA-15 con respecto a las demás sílicas y esto le confiere menor área superficial.
* TODAS las sílicas contienen poros cilíndricos.
* microporosidad en SBA-15, la cual no se presenta en la MCM-41, MSN y MSSP.

Compuesto	A	g _{iso}
C1	189	2.09
C1@SBA-15	82	2,05
C1@MCM-41	82	2,05
C1@MSN	84	2,07
C1@MSSP	82	2,07

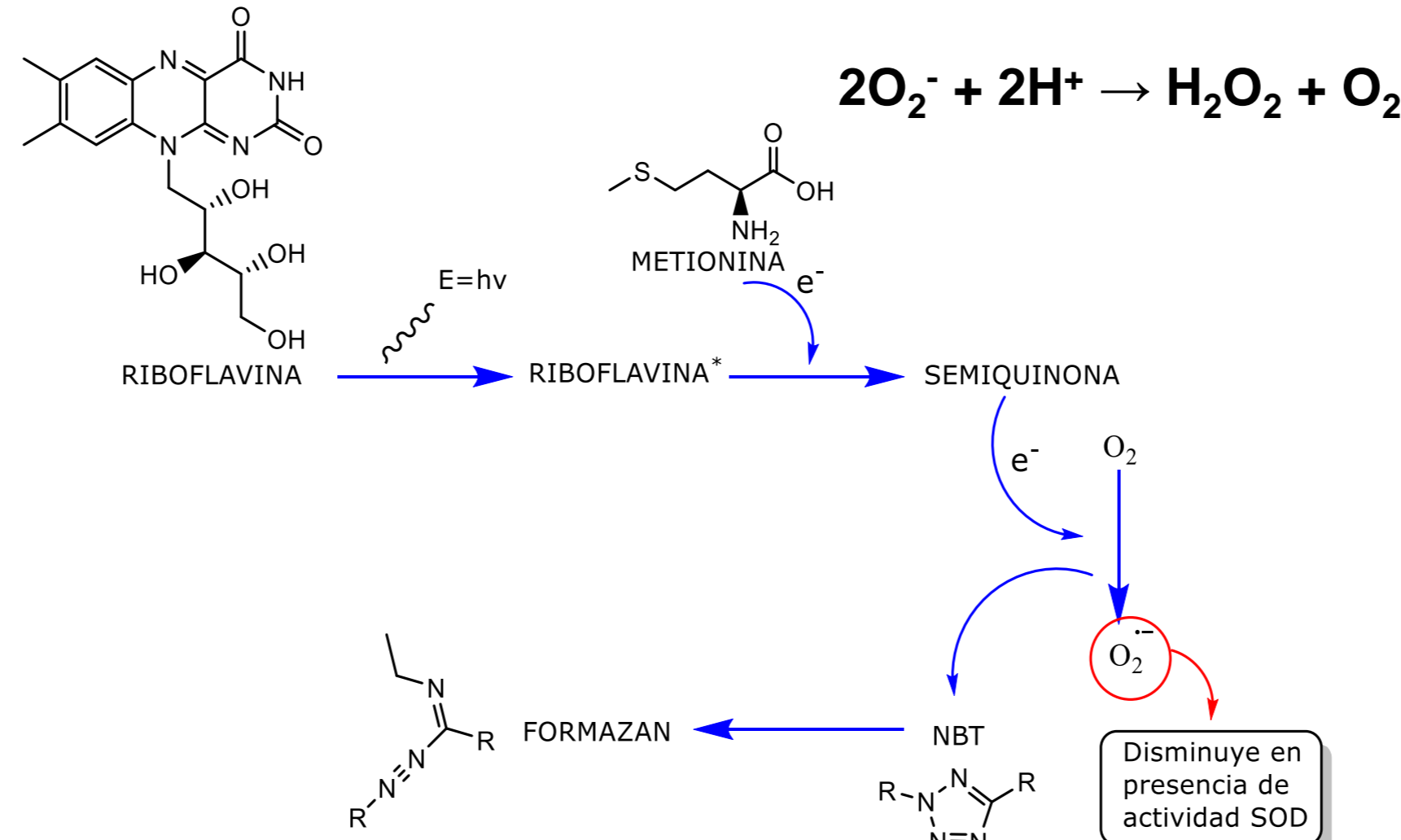
	S _{BET} [m² g ⁻¹]	V _{UP} [cm³ g ⁻¹]	V _{MP} [cm³ g ⁻¹]	Wp [nm]
SBA-15	450	0,01	0,48	8,6
MCM-41	720	0	0,51	3,4
MSN	764	0	0,47	3,6
MSSP	952	0	0,73	2,7
C1@SBA15	250	0,01	0,17	6,9
C1@MCM41	270	0	0,15	2,3
C1@MSN	479	0	0,31	2,6
C1@MSSP	674	0	0,44	2,6

ACTIVIDAD TIPO SOD

Se evaluó la actividad SOD de los complejos en buffer fosfato a pH 7,8 por un método indirecto utilizando NBT como indicador.

COMPUESTOS	IC ₅₀ [µM]	k _{cat} [M ⁻¹ s ⁻¹]	PORO [nm]
CuZn-SOD (nativa)	0,00122	2 x 10 ⁹	
C1@SBA-15	5,99	0,46x10 ⁶	8,6
C1@MCM-41	4,61	0,59x10 ⁶	3,4
C1@MSN	1,63	1,97x10 ⁶	3,6
C1@MSSP	1,46	2,2x10 ⁶	2,7
C1	3,2	0,85x10 ⁶	

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



Conclusiones

Se han sintetizado 4 sílicas mesoporosas y encapsulado exitosamente el complejo mimético de la enzima SOD (C1) en cada una de ellas. Se han caracterizado mediante diferentes técnicas a los compuestos resultantes. Tras comparar los resultados de los compuestos obtenidos, se concluye que al disminuir el tamaño de poro de las SMP, se genera una distorsión tetragonal en el complejo unido, la cual favorece la transferencia de protones, lo que genera un aumento en la actividad catalítica del tipo SOD.

