XII SIMPOSIO INTERNACIONAL

de Investigación Química en la Frontera

MEMORIAS

17-19

NOVIEMBRE

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Reserva de Derechos

Este libro incluye artículos clasificados dentro del área de la química, tales como Nanoquímica, Nanomateriales y Química Supramolecular, Electroquímica, Química Ambiental y Química Analítica, Química Macromolecular y Química de Materiales, Química Inorgánica y Química Organometálica, Química Orgánica y Bioquímica, Temas Misceláneos, Química Teórica y Fisicoquímica. Los autores participantes son responsables directos del contenido de sus artículos y asumen toda responsabilidad por la publicación de estos, motivo por el cual el compilador de la memoria se declara exento de toda responsabilidad relacionada con el contenido de los mismos.

Derechos Reservados

Noviembre de 2021

Reservados todos los derechos. Ni todo el material ni parte de él pueden ser reproducidos, archivados o transmitidos en forma ninguna o mediante sistemas electrónicos, mecánicos de fotocopia, memoria o cualquier otro sin permiso escrito de los titulares. Libro de Memorias del XII Simposio Internacional Investigación Química en la Frontera Vol. 2, No. 1, Noviembre 2021 – Octubre 2023, es una publicación bienal del Instituto Tecnológico de Tijuana, editada por el Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Otay Tecnológico. Tijuana, B.C., México C.P. 22454, http://cgiqtectijuana.mx/. Reserva de Derecho al Uso Exclusivo, otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor EN TRÁMITE e ISSN EN TRÁMITE.

Los autores participantes son responsables directos del contenido de sus artículos y asumen toda responsabilidad por la publicación de estos, motivo por el cual, los compiladores y recopiladores de la memoria se declaran exentos de toda responsabilidad relacionada con el contenido de los mismos. Liga de acceso:

http://cgiqtectijuana.mx/

Centro de Graduados e Investigación en Química

MEMORIAS

XII SIMPOSIO INTERNACIONAL: INVESTIGACIÓN QUÍMICA EN LA FRONTERA

17, 18 y 19 de noviembre del 2021 Tijuana, B. C. México

COMITÉ ORGANIZADOR

Adrián Ochoa Terán
PRESIDENTE

Ángel Licea Claverie
Organización y Finanzas

Ignacio A. Rivero Espejel
Coordinación Académica

Sergio Pérez Sicairos
Coordinador de logística

Ana Gabriela Escobedo Aparicio
Difusión y eventos

COMITÉ EDITORIAL

Daniel Chávez Velasco

Arturo Zizumbo López

XII Simposio Internacional de Investigación Química en la Frontera

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIRECTORIO

José Guillermo Cárdenas López

Director

Gabriela Elizabeth Martínez Mendívil

Subdirectora Académica

Guadalupe Hernández Escobedo

Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ángel Licea Claverie

Responsable del Centro de Graduados e Investigación en Química

XII Simposio Internacional
de Investigación Química en la Frontera

PRESENTACIÓN

A 50 años de su creación, el campus Tijuana del Tecnológico Nacional de México continúa siendo una de las instituciones educativas más importantes no solo para la ciudad de Tijuana, sino del estado de Baja California. Por su parte, el Centro de Graduados e Investigación en Química sigue cumpliendo con su misión de formar recursos humanos de alta calidad a nivel de posgrado especializados en las Ciencias en Química desde hace 41 años.

En 1995, con motivo del XV aniversario del posgrado en química y con el propósito de reunir a los investigadores de la química de ambos lados de la frontera México-Estados Unidos se llevó a cabo el Primer Simposio Internacional: "Investigación Química en la Frontera". Gracias al éxito obtenido en el primer simposio, este evento se ha convertido en una tradición y motivo de celebración académica para los investigadores que conforman el cuerpo académico del Centro de Graduados. Así, desde 1995 se ha contado con la participación de colegas, colaboradores y estudiantes interesados en la investigación en áreas diferentes de la química en todas las ediciones de este Simposio.

En esta ocasión hemos organizado el *XII Simposio Internacional de Investigación Química en la Frontera* donde los límites geográficos han sido expandidos y nuevamente contamos con la participación de investigadores renombrados de varios países. En este XII Simposio nos complace contar con la participación de un gran número de instituciones nacionales e internacionales, con trabajos de investigación que serán presentados en siete conferencias plenarias, ocho conferencias por invitación, 70 presentaciones orales cortas y 83 presentaciones en cartel. Como una novedad, tenemos una sesión denominada Primer Encuentro Científico de Egresados del CGIQ en que contaremos con la participación de 10 egresados de los programas de licenciatura y posgrado, y compartirán sus experiencias respecto su formación académica, desarrollo científico o bien laboral, después de haber egresado. Por lo que este evento promete ser muy enriquecedor e interesante.

A nombre del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana y el Comité Organizador, damos la más cordial bienvenida al *XII Simposio Internacional de Investigación Química en la Frontera.* Agradecemos a todos los participantes por sus contribuciones científicas que dan relevancia a este evento, y a todos aquéllos que con su presencia nos impulsan en nuestra misión de educadores y científicos.

Instituciones Nacionales Participantes

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A.C.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC (CIMAV)

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.,

CETYS Universidad, Campus Tijuana

Instituto de Ciencias Agropecuarias

Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias

Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados

Centro de Nanociencias y Micro Nanotecnologías

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas

Escuela Superior de Medicina

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología

Instituto Tecnológico de Sonora

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de:

Cuautla

Morelia

Oaxaca

Tijuana

Valle de Etla

Zacatepec

Universidad Autónoma Benito Juárez de Oaxaca

Universidad Autónoma de Baja California, Campus:

Mexicali

Tijuana

Valle de las Palmas

Valle Dorado

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Universidad Autónoma de Coahuila

Universidad Autónoma de Nayarit

Universidad Autónoma de Nuevo León

Universidad Autónoma de Querétaro

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Universidad Autónoma de Sinaloa, Campus:

Culiacán

Los Mochis

Universidad Autónoma de Tlaxcala

Universidad Autónoma de Yucatán

Universidad Autónoma de Zacatecas

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Ixtapalapa

Universidad de Colima

Universidad de Guanajuato

Universidad de las Américas Puebla

Universidad de Sonora

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Universidad Nacional Autónoma de México:

Centro de Nanociencias y Nanotecnología

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia,

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Facultad de Ingeniería

Facultad de Química

Instituto de Ciencias Nucleares

Instituto de Energías Renovables

Instituto de Química

Universidad Politécnica de Baja California

Universidad Tecnológica de Ciudad Juárez

Universidad Tecnológica de Zinacantepec

Instituciones Internacionales Participantes

Auro University, India

Georg-August-Universität Göttingen, Germany

INCT-DATREM, Brazil

Kyoto University, Japan

McGill University, Canadá

Queen's University, Canada.

Scripps Research Institute, USA

Stanford University, USA

Tennessee Technological University, USA

Texas Tech University, USA

Tianjin University, China

Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Cuba

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brazil

Universitat Jaume I, España

University of California San Diego, USA

University of California, San Diego, La Jolla, USA

University of Groningen, The Netherlands

University of Hiroshima, Japan

University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

University of Pennsylvania, USA

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

CONFERENCIAS PLENARIAS

XII Simposio Internacional de Investigación Química en la Frontera

POLYFUNCTIONALITY OF METALLODRUGS DEVELOPMENT FOR CANCER, COVID19 AND ANTIPARASITIC DESEASES

Dra. Lena Ruiz Azuara

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Metallodrugs have become a new therapeutic alternative for several deseases, in this talk an overview of drug development of several new anti- COVID19, antineoplastic and antiparasitaric compounds from a point of view of the nature of: the metal, the ligands and its mechanism of action. Determination of activity descriptors are shown. In our research group we focus our interest mainly into essential metals

ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES FOR WATER SUSTAINABILITY

Gerardine G. Botte, Ph.D.

Professor and Whitacre Department Chair, Chemical Engineering Department Whitacre College of Engineering, Texas Tech University

Sustainability of water is key for social and economic development. Water sustainability in a holistic context implies resiliency, efficiency, and quality. Electrochemical technologies are an excellent platform to contribute towards water sustainability. For example, inorganic and organic nitrogen containing compounds play an important role in the chemical industry. However, these chemicals can also be seen as an environmental challenge.

Ammonia emissions into air (ambient ammonia) and water represent an environmental challenge. Ambient ammonia not only contributes to inorganic PM2.5 (particulate matter with an aerodynamic diameter of less than 2.5 μ m) directly but also plays an important role in secondary organic aerosol formation by interacting with gaseous phase organic acids and forming condensable salts. Various industries and other operations are considered ammonia emitters. These are fertilizer manufacture industry, livestock management, coke manufacture industry, fossil fuel combustion, and refrigeration methods. In addition, ammonia emissions in water are associated with environmental problems such as algae bloom.

To circumvent these problems, Dr. Botte and members of her research group have been working on different projects related to the electrocatalysis of nitrogen containing compounds for the production of hydrogen, wastewater treatment, synthesis of ammonia, recovery of energy from waste, and sensors. In this talk, I will present examples of electrochemical technologies that we are developing at the Chemical and Electrochemical Technology Innovation Laboratory at Texas Tech University towards water sustainability, including ammonia and nitrate removal, electrochemical conversion of sludge, and microbial sensors.

DESARROLLO DE UNA NUEVA GENERACIÓN DE ORGANOCATALIZADORES DERIVADOS DE LA (*S*)-PROLINA

Eusebio Juaristi

Departamento de Química. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Avenida IPN # 2508, 07360 Ciudad de México, México. y El Colegio Nacional, Luis González Obregón # 23, Centro Histórico, 06020 Ciudad de México, México. ejuarist@cinvestav.mx

En el área de la organocatálisis asimétrica, que acaba de ser reconocida con el Premio Nobel de Química 2021, en años recientes se han reportado diversas estrategias para mejorar la eficiencia de catalizadores emblemáticos como es la (S)-prolina [1]. Así mismo, la aplicación de los principios de la química verde han llevado a desarrollar reacciones organocatalíticas que proceden de una manera más sustentable [2]. En esta conferencia se presentan algunos avances recientes en dichas líneas de investigación. En especial, se discute el diseño y evaluación de varias diaminas análogas al (*S*)-prolinol de Corey. Además, se describe el efecto notable que los líquidos iónicos solvato tienen sobre la eficiencia de la (S)-prolina como organocatalizador. La parte central de esta conferencia se dedica a la actividad organocatalítica de α,α- and α,β-dipéptidos derivados de la (*S*)-prolina. Finalmente, se describirá la preparación y evaluación de varios derivados de la (*S*)-prolina conteniendo heterociclos.

[1] E. Juaristi, "Recent developments in next generation (*S*)-proline-derived chiral organocatalysts", *Tetrahedron*, **88**, 132143 (2021).

[2] C.G. Avila-Ortiz, M. Pérez-Venegas, J. Vargas Caporali y E. Juaristi, "Recent Applications of Mechanochemistry in Enantioselective Synthesis", *Tetrahedron Lett. Digest*, **60**, 1749-1757 (2019).

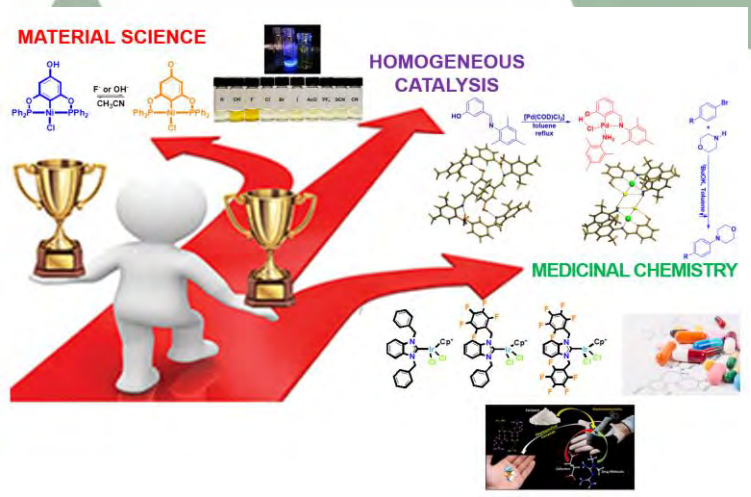
Palabras clave: Organocatálisis asimétrica, Química verde, Prolina y sus derivados, Líquidos iónicos quirales, Mecanoquímica, Reacciones sin disolvente, Reacciones aldólicas asimétricas, Adiciones de Michael asimétricas.

ORGANOMETALLIC AND COORDINATION COMPOUNDS AND THEIR POTENTIAL USES ON GREEN CHEMISTRY, CATALYSIS AND AS METALLODRUGS

David Morales Morales

Instituto de Química. UNAM
damor@unam.mx
https://iquimica.unam.mx/david-morales-morales

In this talk, we will address some recent advances from our laboratory regarding the synthesis, characterization and uses of different kinds of coordination and organometallic compounds, being relevant the Pincer and NHC motifs, as well as some DTC ligands. The exploration on the potential uses of isolated natural products as ligands will also be highlighted. Then, relevant results regarding the examination of the catalytic (e.g., cross coupling reactions) and cytotoxic (i.e., Cancer) activities of these complexes will be presented along with several points concerning the potential usage of more environmentally empathic solvents and potentially usable alternative energy sources.



1. a) E. Rufino-Felipe, H. Valdes, J. M. German-Acacio, V. Reyes-Márquez, D. Morales-Morales. ***J. Organomet. Chem.*** **921 (2020) 121364**; b) E. Rufino-Felipe, R. Colorado-Peralta, V. Reyes-Márquez , H. Valdés, D. Morales-Morales. ***Anti-Cancer Agents Med. Chem.*** **21 (2021) 938 - 948.**c) E. Rufino-Felipe, R. Nayely Osorio-Yáñez, M. Vera, H. Valdés, L. González-Sebastián, A. Reyes-Sanchez, D. Morales-Morales. ***Polyhedron*** **204 (2021) 115220**. d) M. Solares-Briones, G. Coyote-Dotor, J. C. Páez-Franco, M. R. Zermeño-Ortega, C. M. de la O Contreras, D. Canseco-González, A. Avila-Sorrosa, D. Morales-Morales, J. M. Germán-Acacio. ***Pharmaceutics*** **13 (2021) 790**. e) D. Hernández-Romero, S. Rosete-Luna, A. López-Monteon, A. Chávez-Piña, N. Pérez-Hernández, J. Marroquín-Flores, A. Cruz-Navarro, G. Pesado-Gómez, D. Morales-Morales, R. Colorado-Peralta. ***Coord. Chem. Rev.*** **439 (2021) 213930**. f) A. Aragón-Muriel, Y. Liscano, D. Morales-Morales, D. Polo-Cerón, J. Oñate-Garzón. ***Membranes*** **11 (2021) 449**. g) J. Valdes-García, A. O. Viviano-Posadas, J. Rivera-Chávez, T. Ramírez-Apan, S. Martínez-Vargas, E. Aguirre-Hernández, J. M. German-Acacio, D. Morales-Morales, A. Dorazco-González. ***J. Mol. Structuc.*** **1249 (2022) 131582.**

2. a) D. Morales-Morales. ***Rev. Soc. Quím. Méx.*** **48 (2004) 278**. b) D. Morales-Morales and Craig M. Jensen. ***The Chemistry of Pincer Compounds.*** Elsevier. Amsterdam **2007**. c) D. Morales-Morales. ***Mini-Rev. Org. Chem.*** **5 (2008) 141.** d) D. Morales-Morales in ***Palladacycles.*** (Eds. M. Pfeffer, J. Dupont) Chapter 1. Wiley-VCH. Germany **2008**. e) J. M. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales. ***Curr. Org. Synth.*** **6 (2009) 169.** f) M. Asay, D. Morales-Morales, ***Dalton Trans.*** **44 (2015) 17432**. g) M. Asay, D. Morales-Morales, ***Top. Organomet. Chem.*** **54 (2015) 239.** h) H. Valdes, L. González-Sebastián, D. Morales-Morales. ***J. Organomet. Chem.*** **845 (2017) 229.** i) H. Valdes, M. A. Garcia, D. Canseco, D. Morales-Morales. ***CHEMCATCHEM*** **10 (2018) 3136.** j) H. Valdes, E. Rufino-Felipe, D. Morales-Morales. ***J. Organomet. Chem.*** **898 (2019) 120864.** k) D. Morales-Morales. ***Pincer Compounds. Chemistry and Applications.*** Elsevier. Netherlands. **2018**. l) H. Valdés, E. Rufino-Felipe, G. van Koten, D. Morales-Morales. ***Eur. J. Inorg. Chem.*** **(2020) 4418–4424**. m) A. A. Castillo-Garcia, L. Gonzalez-Sebastian, L. Lomas-Romero, S. Hernandez-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales. ***New J. Chem.*** **45 (2021) 10204–10216**

FLEXIBLE PRINTABLE BIOELECTRONICS DEVICES: WEARABLE BIOSENSORS AND BIOENERGY HARVESTERS

Joseph Wang

Department of Nanoengineering, UC San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

Printed flexible electrochemical devices have received a considerable recent attention in the fields of wearable devices and mobile health. This presentation will describe stretchable and self-healed printable electrochemical devices, based on novel ink materials and printed structures, that endure extreme deformations commonly experienced by the human skin. These advances have led to the development of printable bioelectronic sensing and energy devices that can fold, bend, stretch, and repair, while maintaining remarkable analytical and energy harvesting/storage performance. Technical challenges and opportunities for fabricating such reliable stretchable textile-based and skin-worn electrochemical sensors and biofuel cells will be discussed, along with several demonstrations of several wearable platforms and prospects for future healthcare applications.

SURFACE CHEMISTRY OF MESOPOROUS SILICON

Michael J. Sailor

Department of Chemistry & Biochemistry, University of California, San Diego, La Jolla, California, 92093-0358, USA

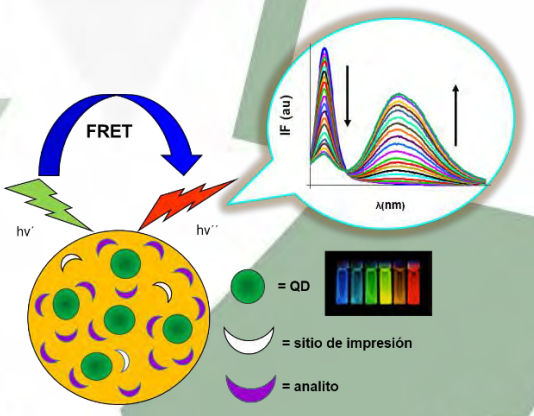
Historically, the chemistry of silicon surfaces has been dominated by two types of reactions: alkoxysilane hydrolysis/condensation and hydrosilylation. These reactions have some limitations for in vitro and in vivo applications. This presentation will describe some newer reaction chemistries of Si-Si bonds, Si-H bonds, and Si-OH bonds that can be harnessed to make functional surfaces on silicon useful for interfacing with biological systems. Catalyst-free trihydridosilane coupling reactions, reactions of 5-membered heterocyclic silane compounds, and condensation reactions of silica and metal ions will be highlighted. The reactions will focus on mesoporous silicon substrates. Whereas the chemistry of mesoporous silicon has close parallels with the chemistries of crystalline silicon, silica, silanes and siloxanes, the nanostructure of porous Si leads to some unique reactivities not found in these other silicon-containing materials. This derives from several features of porous silicon, including its large surface area, its increased lattice strain relative to bulk silicon, the influence of microcapillary forces within the porous nanostructure, and the existence of electronic quantum confinement in the silicon skeleton. Applications of these chemistries will be illustrated with examples of cellular targeting, time-gated imaging, and drug delivery.

EVOLUCIÓN EN EL DESARROLLO DE MATERIALES PARA EL RECONOCIMIENTO MOLECULAR: DE LOS QUIMIOSENSORES CONVENCIONALES A LAS NANOPOLATAFORMAS SUPRAMOLECULARES FLUORESCENTES

Dra. Georgina Pina Luis

Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México campus Tijuana.

En esta conferencia se muestra la evolución en el desarrollo de materiales de reconocimiento, partiendo de los quimiosensores convencionales hasta los nanosensores fluorescentes multifuncionales. Una de las estrategias de funcionalización más prometedoras para lograr materiales biomiméticos es la impresión molecular, la cual permite crear materiales de reconocimiento selectivo para determinados analitos. En el grupo de investigación se han implementado los métodos de impresión tradicionales basados en polímeros orgánicos e inorgánicos y la impresión molecular sobre nanopartículas, estudiando las propiedades fluorescentes de las nanopartículas y su capacidad de reconocimiento con un enfoque supramolecular. También se han desarrollado nanosensores basados en ensambles supramoleculares donador-aceptor de energía, ensambles basados en nanopartículas fluorescentes como son los puntos cuánticos de semiconductores nanocristalinos, los puntos cuánticos de carbono y los nanoclusters de metales y nanocompositos con propiedades magnéticas y fluorescentes. Estas nanoplataformas se han estudiado como sensores para la detección de diferentes especies como aminoácidos, antibióticos, vitaminas, metales y flavonoides, y en la destrucción de compuestos contaminantes y de patógenos; además de estudios de citocompatibilidad e internalización celular que evidencian la capacidad de estas nanoplataformas multifuncionales fluorescentes para su uso en el diagnóstico y la terapia, también con perspectivas su uso en el área ambiental y biológica.



XII Simposio Internacional de Investigación Química en la Frontera

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INVITADOS ESPECIALES

XII Simposio Internacional
de Investigación Química en la Frontera

SENSORES COLORIMÉTRICOS CON GRUPO UREA/TIOUREA PARA LA DETECCIÓN DE FLUORURO

Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Universidad de Sonora. Blvd. Luis Encinas S/N, col. Centro C.P. 83000. Hermosillo, México.

En los últimos años, se ha trabajado en el desarrollo de métodos analíticos confiables para la detección de diferentes especies, como los aniones. Las moléculas colorimétricas han sido atractivas para el diseño y estudio de nuevos sensores químicos simples capaces de detectar aniones ya que muestran gran sensibilidad con límites de detección de hasta subpartes por millón. Entre estas moléculas se encuentran aquellas que pueden contar con anillos aromáticos y grupos urea o tiourea donde los grupos NH actúan como donadores de puentes de hidrógeno para interaccionar con aniones, causando un cambio en las propiedades cromogénicas de la molécula permitiendo percibirse la respuesta a simple vista. Algunos de los retos en este tipo de sensores químicos son la solubilidad y la competencia entre las especies aniónicas y el solvente, haciendo complicado el estudio tanto de muestras reales en solución acuosa como muestras biológicas. En este trabajo, se sintetizaron cuatro sensores químicos 1-(4-hidroxifenil-3-(4-nitrofenil)urea (**L1**), 1-(4-hidroxifenil-3-(4-nitrofenil)tiourea (**L2**), 1-(4-aminofenil-3-(4-nitrofenil)urea (**L3**) y 1-(4-aminofenil-3-(4-nitrofenil)tiourea (**L4**), se evaluaron sus respuestas sensoras en solución por UV-Vis y RMN para diferentes aniones (Cl^-, Br^-, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- y F^-), encontrando que los receptores **L1** y **L3** mostraron respuesta selectiva para F^-, con cambio de color amarillo claro a rojo, L2 cambio de amarillo claro a purpura con F^- y amarillo fuerte con CH_3COO^- y $H_2PO_4^-$ y **L4** presento cambio de color de amarillo claro a naranja con F^-, CH_3COO^- y $H_2PO_4^-$. En los estudios por RMN se encontró que la forma de interactuar de los receptores con el anión F^- es diferente que como lo hace con los otros aniones, estos resultados se confirmaron con cálculos teóricos. Con la finalidad de realizar estudios en medios acuosos los receptores **L1-L4** se soportaron en la Resina tentagel (**R1-R4**) y se realizaron las evaluaciones con los aniones tanto en DMSO como en H_2O, las mediciones en DMSO dieron como resultado los observados en solución, pero en medio acuoso las Resinas **R2-R4**, presentaron respuesta hacia el ion F^-, en el caso de **R2**, el cambio fue de amarillo a rojo y en el caso de las resinas **R3** y **R4** el cambio fue de verde claro a rojo. Se logró obtener un sensor colorimétrico selectivo para el anión F^-.

OXIDACIÓN DE AGUA CON CUBANOS DE Mn, Co Y Ni INSPIRADOS EN EL FOTOSISTEMA II

Dr. Iván Castillo Pérez

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

La generación de equivalentes reductores para la conversión de CO_2 en azúcares en las plantas es mediado por el Fotosistema II, cuyo complejo de evolución de oxígeno lleva a cabo el paso limitante de la reacción: la oxidación de agua a oxígeno molecular, con la consiguiente liberación de 4 protones y 4 electrones. Este proceso termodinámicamente desfavorable ocurre gracias a la energía solar y la participación del cúmulo Mn_4O_5Ca (Figura 1a). La estructura cuboidal de este último ha sido emulada, buscando catalizadores para la oxidación de agua con miras a lograr la fotosíntesis artificial. En este contexto, presentaremos nuestros avances en la obtención de cubos basados en bencimidazoles y metales de la primera serie de transición con altos rendimientos, así como su capacidad para generar O_2 a partir de agua electrocatalíticamente.

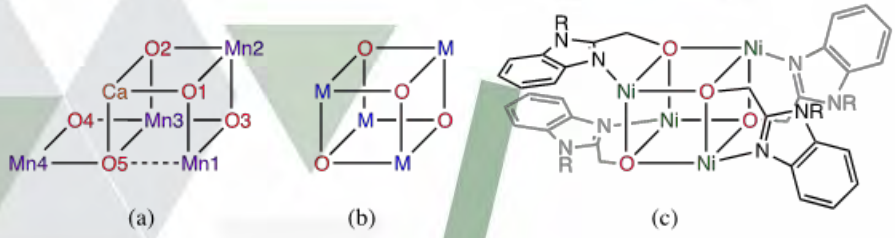


Figura 1. (a) Representación esquemática del sitio activo del Fotosistema II. (b) Cubo tipo M_4O_4 con M = metal de transición. (c) Cubo de níquel(II) Ni_4O4 con ligantes bencimidazólicos.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EN EL ESTUDIO DE MATERIALES

F. Paraguay Delgado

Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NaNoTeCh): Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC. (CIMAV). Miguel de Cervantes 120, complejo industrial Chihuahua, CP 31136 Chih. México

A través de la interacción de electrones con la materia se determinan la morfología, composición y la microestructura de los materiales. Se explicar los fenómenos físicos involucrados en la interacción del haz de electrones con los átomos que conforman la muestra. Se explicará en detalle la obtención de las distintas formas de obtener imágenes, para conocer la forma, el tamaño, la cristalinidad y la composición de los materiales en estudio. Se presentarán, estudios sistemáticos y detallados de las nanopartículas estudiadas en colaboración con el Instituto Tecnológico de Tijuana. Interpretando específicamente cada resultado experimental con las diferentes capacidades de los distintos microscopios electrónicos utilizados. Se refuerzan las diferentes metodologías con varios ejemplos prácticos.

DEVELOPMENT OF ANTIBACTERIAL SYSTEMS BY IONIZING RADIATION AT ICN-UNAM

Guillermina Burillo, Angelica Cruz, Ema Valencia, Alejandra Ortega.

Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Ciudad Universitaria, México 0410 CDMX.

Since several years ago, the purpose of our research group is the synthesis and characterization of new antibacterial systems in two directions: A) as a system for drug retention and controlled release of antibacterial drugs or B) as an antibiofouling system. These syntheses were realized by ionizing radiation with the advantages of being free of additives, water as the main solvent and a good control of the step synthesis.

In the first direction, A-1) the binary grafting of *N*-vinylcaprolactam /acrylic acid onto chitosan hydrogels was investigated to be used as retention and release of antibacterial compounds. A-2) The comparison between one comb type and one interpenetrated system of DMAAm and AAc grafted onto polyethylene were also synthesized and characterized to be used as a drug retention system.
In the second direction B), IPN system of PEG/PAAm were synthesized to use as antibiofouling systems. The collaboration with the University of Baja California (UABC) for the biochemical characterizations in these researchers was in progress.

The authors thanks to L.M. Escamilla, M. Cruz, A. Ortega from ICN UNAM for technical support and financial support of DGAPA-UNAM grant IN 203019.

ANALYSIS OF ELECTROSPUM SCAFFOLDS FOR TISSUE ENGINEERING AND THE CORRELATION WITH THEIR PERFORMANCE

Roberto Olayo González

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Ixtapalapa

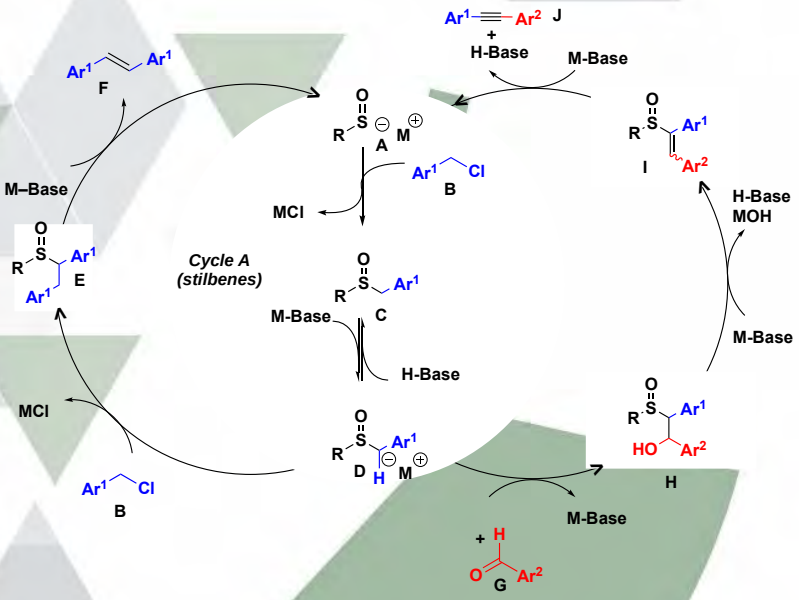
Surface chemistry is the main key to biological interactions, in Tissue Engineering this interaction is basic to generate new tissue or repair one. The surface chemistry of the scaffolds used defines the functional possibilities of the new Tissue. In the talk we will discuss different forms to change the surface and what is the effect of the change. We mainly work with electrospun scaffolds of different polymers and functionalize the surface with different techniques, like plasma treatment, blending with proteins and with ceramics. The understanding of these interaction is has not been easy and computer simulations are presented to justify the type of interactions that may be expected.

SULFONATE ANIONS AS ORGANOCATALYSTS FOR NEW TRANSFORMATIONS

Patrick J. Walsh

Department of Chemistry, University of Pennsylvania

The advent of modern organocatalysis has fundamentally changed the landscape of organic chemistry and asymmetric catalysis by introducing new modes of substrate activation and ultimately new reactivity. In turn, this has led to the development of novel bond-formations and invention of new reactions. Key to the success of the field of organocatalysis is the diversity of catalyst classes that have been reported, which often exhibit unique patterns of reactivity. As such, the search for new types of organocatalysts represents a clear pathway to discovery of new chemical transformations. This seminar concerns the use of main group-based organocatalysts for the synthesis of new organic molecules. The seminar will outline the Walsh Group's efforts in C–C, C–N and C–S bond forming reactions under organocatalysis. The Walsh lab has developed sulfenate anions ($ArSO^-$) and shown that they promote a variety of transformations, including for the synthesis of stilbenes, diarylacetylenes, and aziridines. Applications to the synthesis of polymers will be discussed.



USO DE DERIVADOS DE BIOMASA EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

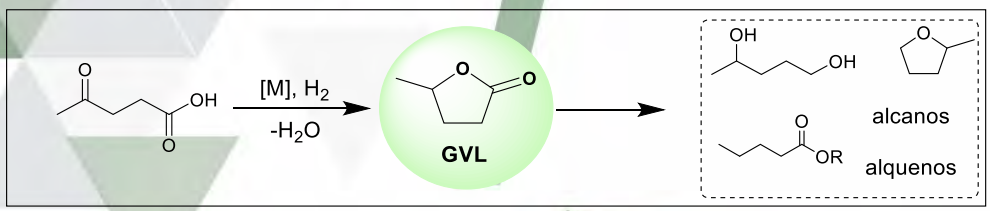
Juventino J. García

Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Interior, Ciudad Universitaria. CDMX 04510.

La *biomasa* como un recurso globalmente accesible ha sido propuesta como una fuente de energía renovable y también para la obtención de compuestos hidrocarbonados de interés para la industria química, para lograr esto es necesario establecer procesos eficientes y robustos para la conversión de la biomasa en moléculas que sirvan como materias primas para la obtención de biocombustibles y productos químicos de valor agregado, sustituyendo así los obtenidos mediante fuentes fósiles.

Entre las moleculas que pueden ser derivadas de la biomasa en gran cantidad y selectividad, el *ácido levúlinico* es una molécula a destacar, su funcionalidad de cetona tanto como de ácido carboxílico, le confiere alta reactividad como intermediario para la obtención de una amplia variedad de productos de valor agregado.

La hidrogenación catalítica del ácido levulínico produce la gama-valerolactona (GVL), Esquema 1, la GVL puede ser usada como disolvente, componente en combustibles o aditivo de alimentos (actualmente aprobado por la FDA), además es un precursor para la obtención de productos de valor agregado como lo son el 2-Metiltetrahidrofurano (MTHF), el 1,4-pentanodiol (1,4-PDO), los ésteres valéricos y cadenas de hidrocarburos saturados e insaturados.



Esquema 1. Hidrogenación del ácido levulínico a GVL.

En la conferencia se presentarán diversos casos de hidrogenación catalítica del ácido levulínico y su conversión a GVL, empleando catalizadores homogéneos y heterogéneos con metales de transición.

TOWARD REAL APPLICABILITY OF NEXUS CONCEPT WITH ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES

Danyelle M. de Araújo[a], Djalma R. da Silva[a], Marco A. Quiroz[a], Elisama V. dos Santos[a,b], Carlos A. Martínez-Huitle[a,b,*]

[a] *Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Lagoa Nova, CEP 59.072-900, RN, Brazil*

[b] *National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radioactives (INCT-DATREM), Institute of Chemistry, UNESP, P.O. Box 355, 14800 900 Araraquara, SP, Brazil*

Nexus concept is the interconnection between the resources energy, water, food, land and climate. Interconnections between the Nexus sectors may benefit from climate change, energy demand, among others, to sustainable development goals (SDG) through the integrated planning and management processes. Electrochemical driven processes have emerged as efficient and sustainable technology for the detection and removal of pollutants in water matrices, production of fuels, green organic synthesis and reduction of CO_2.[1–3] In this frame, electrochemistry is playing a key role in environmental protection, resources recovery, and climate neutrality, which could be simultaneously achieved when a Nexus applicability is visioned. This challenge is related to the lower production of wastes because of the direct use of electron as reagent, the improvements on the electrochemical transformations and, most importantly, because electrochemical processes can be powered with green energies,[4] contributing to a reduction in the carbon footprint of processes. Then, the integration of electrochemical approaches towards the future of Nexus-electrocatalytic technologies will be presented.[5]

[1] C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2021**, *25*, 100926.

[2] C. A. Martínez-Huitle, O. Scialdone, M. A. Rodrigo, *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, USA, **2018**.

[3] C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13362–13407.

[4] S. O. Ganiyu, C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *270*, 118857.

[5] J. Dziegielowski, B. Metcalfe, P. Villegas-Guzman, C. A. Martínez-Huitle, A. Gorayeb, J. Wenk, M. Di Lorenzo, *Appl. Energy* **2020**, *278*, 115680.

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

PRESENTACIONES

ORALES Y CARTELES

XII Simposio Internacional
de Investigación Química en la Frontera

COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Ir(I) CON LIGANDOS TRIAZENURO FUNCIONALIZADOS CON IMIDAZOL Y PIRIDINA

Guerrero-López, Víctor[(1)]; Camarena-Díaz, Juan Pablo[(1)]; González-Apatiga, Carmen[(1)]; Chávez, Daniel[(1)]; Aguirre, Gerardo[(1)]; Miranda-Soto, Valentín[(1)*]

[(1)]*Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana. vmiranda@tectijuana.mx*

Resumen: Se ha sintetizado una serie de complejos de Ir(I) usando como ligando un triazenuro funcionalizado con una subestructura *N*-heterocíclica. El modo de coordinación del triazenuro cambia en función del impedimento estérico del heterociclo lo que permite obtener complejos dinucleares o mononucleares. Los complejos fueron estudiados en disolución por Resonancia Magnética Nuclear y en el estado sólido por difracción de rayos-X. La reactividad de los complejos fue explorada en reacciones de hidrotiolación e hidroaminación.

***Palabras clave*:** triazenos, iridio, complejos, piridina, imidazol

Introducción

Los complejos organometálicos de iridio(I) y rodio(I) se caracterizan por tener una geometría molecular plana cuadrada con cuatro átomos coordinantes enlazados al ion metálico.[1] En general, los ligandos que se pueden coordinar y estabilizar a estos iones metálicos son muy diversos y entre ellos destacan por su importancia los carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs), el monóxido de carbono y las fosfinas monodentadas o bidentadas. Uno de los primeros ejemplos de complejos organometálicos de Rh(I) en ser utilizados como catalizadores fue el catalizador de Wilkinson,[2] el cual incorpora ligandos trifenilfosfina en su estructura (**1**). Este complejo se caracteriza por ser una especie organometálica insaturada de 16 electrones, capaz de experimentar reacciones de adición oxidativa, coordinación de ligandos y eliminaciones reductivas (Figura 1). Este conjunto de transformaciones permiten que el complejo tenga la habilidad de catalizar la hidrogenación de alquenos. Por otra parte, si los ligandos trifenilfosfina se sustituyen por fosfinas quirales como el (*R,R*)-CHIRAPHOS u otros, el complejo se convierte en un catalizador quiral (**2**) que tiene la capacidad de convertir selectivamente a los alquenos proquirales en alcanos enantioméricamente enriquecidos.[3]

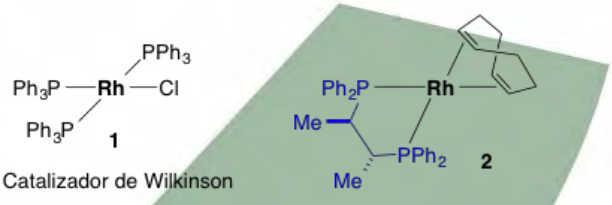


Figura 1. Complejos de rodio con geometría plana cuadrada.

En general, los complejos tipo Wilkinson con fosfinas quirales son de gran utilidad para la hidrogenación asimétrica de alquenos proquirales. Sin embargo, es posible que la incorporación de triazenuros asimétricos (**3**), fosfinas y carbonilos en complejos heterolépticos favorezca otro tipo de reacciones catalíticas como la hidrotiolación de alquinos o la hidroaminación de alquenos.

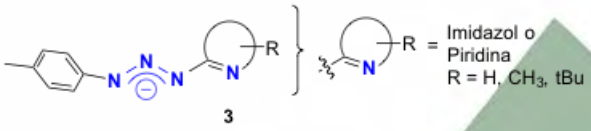


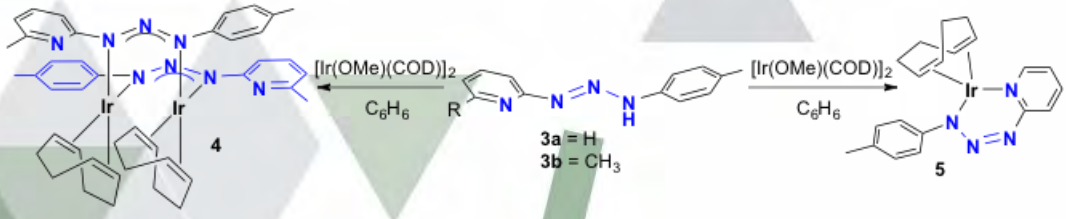
Figura 2. Estructura general de los precursores de ligandos.

Materiales y métodos

La reactividad de los triazenos fue estudiada con los complejos $[Ir(OMe)(COD)]_2$ y $[Ir(acac)(CO)_2]$. Estos complejos poseen una base interna que al reaccionar con los triazenos permiten su transformación en complejos triazenuros con la formulación $[Ir(triazenuro)(COD)]_n$ y $[Ir(triazenuro)(CO)_2]_n$ (n = 1, 2). Los complejos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectrometría de Masas (EM) y difracción de rayos X (DRX).

Discusión de resultados

La reacción de **3a** con $[Ir(OMe)(COD)]_2$ en benceno conduce a la formación de un complejo mononuclear **5** cuyo análisis por RMN es consistente con la formación de una sola especie organometálica (Esquema 1).



Esquema 1. Reactividad de los triazenos con $[Ir(OMe)(COD)]_2$.

Se propone que la piridina del triazenuro podría estar coordinada al iridio por analogía con la estructura de un complejo de iridio que tiene como ligando un triazenuro funcionalizado con imidazol, el cual se encuentra formando un quelato de seis miembros con el imidazol coordinado al iridio. En contraste, la introducción de un grupo metilo en la posición 6 de la piridina en el triazeno **3b** y su reacción con $[Ir(OMe)(COD)]_2$ condujo a la formación de dos especies organometálicas en disolución, las cuales fueron detectadas por RMN en una proporción 3 a 1. Sin embargo, la obtención de la estructura cristalina muestra que en el estado sólido se trata de un complejo dinuclear **4** en donde dos triazenuros se han coordinado como ligando puente (Figura 3).

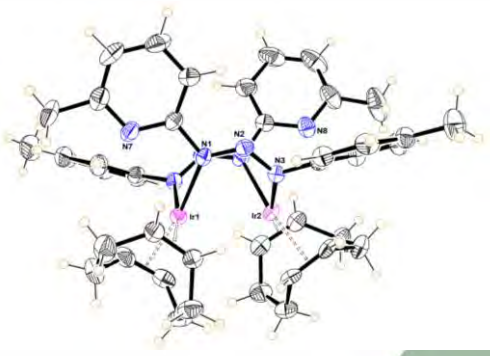


Figura 3. Estructura cristalina del complejo **4**.

En el caso de los triazenos funcionalizados con imidazol, se tiene un comportamiento similar al observado en los análogos de piridina en su reacción con $[Ir(OMe)(COD)]_2$. En resumen, cuando el substituyente imidazol o piridina en el triazeno tienen impedimento estérico, se favorece la formación de varias especies en disolución. En contraste, en el estado sólido solamente se ha observado una especie que corresponde a los complejos dinucleares sin coordinación de la piridina o el imidazol. Adicionalmente, se observó que los triazenos presentan el mismo comportamiento en reactividad con $[Ir(acac)(CO)_2]$. La aplicación de los complejos en reacciones de hidrotiolación de alquinos e hidroaminación de alquenos se está investigando.

Conclusiones

El volumen estérico del grupo R en el anillo heterocíclico en los triazenuros, es el factor principal que determina la formación de varios isómeros de coordinación cuando R = Me, o tBu en complejos del tipo $[Ir(triazenuro)(COD)]_n$ y $[Ir(triazenuro)(CO)_2]_n$ Sin embargo, en ausencia de impedimento estérico se favorece la formación de una sola especie, la cual se caracteriza por ser un quelato de seis miembros en los triazenuros funcionalizados con imidazol y piridina.

Agradecimientos

Esta investigación es financiada por el Tecnológico Nacional de México (Proyecto TecNM No. 8101.20-P).

Referencias

1. D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis,* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **2007**.
2. Wilkinson, G. J. *J. Chem. Soc. A,* **1966**, 1711-1712.
3. Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1988,** *16*, 106.

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE CICLIZACIÓN EN UN TRIAZENO QUIRAL

González-Apátiga, María del Carmen[(1)]; López-Arroyo, Naomi[(1)]; Aguirre, Gerardo[(1)]; Miranda-Soto, Valentín[(1)*]

[(1)]*Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana. vmiranda@tectijuana.mx*

Resumen: Se exploró la síntesis y estabilidad de un triazeno quiral así como su caracterización espectroscópica por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectrometría de Masas (EM). Se encontró que el triazeno quiral experimenta una reacción de ciclización en donde el grupo diazoamino ataca al carbonilo del éster ubicado en la posición *orto* de uno de los substituyentes arilo del triazeno. El producto de la ciclación del triazeno se caracterizó por RMN, EM y difracción de rayos-X (DRX).

***Palabras clave*:** triazeno quiral, ciclización, acilación, triazeno cíclico

Introducción

Los triazenos son una clase de compuestos nitrogenados muy versátiles que han sido utilizados en muchas áreas relacionadas con la química.[1] El interés en estos compuestos se deriva principalmente de sus propiedades estructurales, ya que es posible modificar con gran facilidad los substituyentes en torno al grupo triazeno. Esto ha permitido construir, con el paso del tiempo, una gran variedad de triazenos con diferentes estructuras, las cuales han sido clasificadas principalmente en tres tipos de familias (Figura 1).[2]

Figura 1. Clasificación de los triazenos.

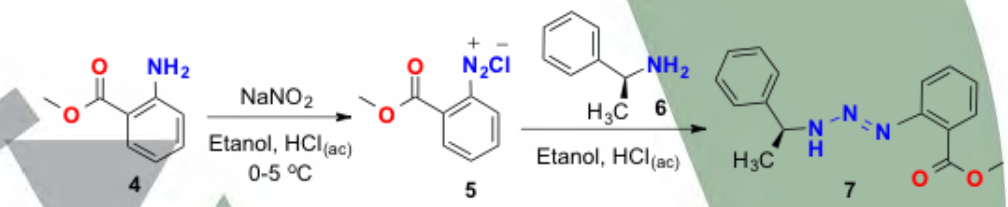
En general, la gran mayoría de las estructuras reportadas en la literatura incorporan substituyentes arilo, alquilo o ambos en el sistema triazeno. Una clase de triazenos de los que no se ha encontrado ejemplos en la literatura, son aquellos que incorporan un centro quiral adyacente al grupo diazoamino. Por lo tanto, en esta contribución se abordará la exploración de la síntesis de triazenos quirales lineales, su estabilidad y caracterización espectroscópica.

Materiales y métodos

La síntesis del triazeno se exploró mediante la ruta del acoplamiento de una sal de diazonio con una amina quiral. En este caso, se optó por diazotizar al antranilato de metilo para posteriormente acoplarlo con una amina quiral. El producto crudo de la reacción fue analizado por RMN y posteriormente purificado por cromatografía en columna.

Discusión de resultados

El antranilato de metilo (**4**) se diazotizó con nitrito de sodio en medio ácido y la sal de diazonio obtenida se acopló con una amina quiral. La reacción dio como producto principal el triazeno quiral (Esquema 1).



Esquema 1. Ruta de síntesis del triazeno **7**.

El análisis inmediato por RMN del producto crudo muestra que el triazeno **7** es el producto principal de la reacción con una pureza cercana al 99%. Sin embargo, el triazeno se descompone al paso de los días incluso en refrigeración. En las primeras reacciones no se verificó inmediatamente la formación del triazeno por RMN, por lo que se asumió que no se obtenía puro después de su análisis por cromatografía en capa fina. Por lo tanto, el análisis por cromatografía reveló tres especies principales en el producto crudo, el cual fue sometido a purificación por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria (Al_2O_3). El producto principal aislado tiene la estructura **8** y fue caracterizado por RMN, EM y DRX.

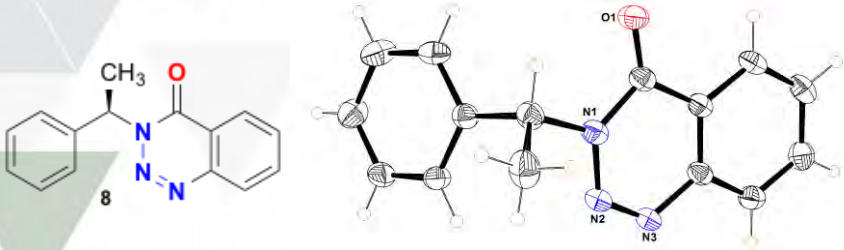
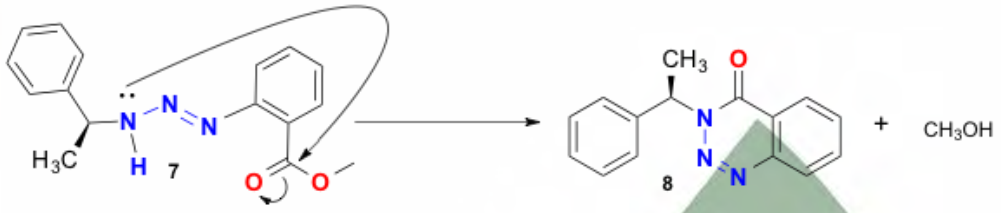


Figura 2. Estructura cristalina de **8**.

El compuesto **8** podría ser producto del ataque nucleofílico del grupo diazoamino del triazeno al carbonilo del éster, lo cual favorecería la ciclización del triazeno y daría como subproducto una molécula de metanol (Figura 3). Aparentemente, esta reacción se favorece por el uso de Al_2O_3 que

podría comportarse como un ácido de Lewis coordinándose al oxígeno del carbonilo incrementando la electrofilicidad del carbono del carbonilo.



Esquema 2. Ataque nucleofílico intramolecular del grupo diazoamino.

Conclusiones

La síntesis de triazenos quirales lineales por el método del acoplamiento de sales de diazonio con aminas demostró ser una ruta eficiente. Sin embargo, el uso de arilaminas *orto*-substituidas con el grupo éster así como el uso de Al_2O_3 favorece una reacción de substitución nucleofílica intramolecular que da como producto un triazeno cíclico **8**. Actualmente, se está explorando el uso de otras arilaminas en la síntesis de triazenos quirales.

Agradecimientos

Esta investigación es financiada por el Tecnológico Nacional de México (Proyecto TecNM No. 9111.20-P).

Referencias

1. Kimball, D. B.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338-3351.
2. Camarena-Díaz, J. P.; Iglesias, A. L.; Chávez, D.; Aguirre, G.; Grotjahn, D. B.; Rheingold, A. L.; Parra-Hake, M.; Miranda-Soto, V. *Organometallics* **2019**, *38*, 844-851.

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF MWCNT-OLIGOETHYLENE LINEZOLID CONJUGATES AGAINST CLINICALLY IMPORTANT BACTERIAL STRAINS

José A. Alatorre-Barajas,[(1)] Eleazar Alcántar-Zavala,[(1)] M. Graciela Gil-Rivas,[(1)] Edgar Estrada-Zavala,[(2)] Adrián Ochoa-Terán,[(1)]* Y. Gochi-Ponce,[(1)] Julio Montes-Ávila,[(2)] Alberto Cabrera,[(1)] Balter Trujillo-Navarrete,[(1)] Yazmin Yorely Rivera-Lugo,[(1)] Gabriel Alonso-Núñez,[(3)] Edgar A. Reynoso-Soto,[(1)] J. L. Medina-Franco[(4)]

[(1)]*Centro de Graduados e Investigación en Química. Tecnológico Nacional de México campus Tijuana. Email: adrian.ochoa@tectijuana.edu.mx*
[(2)]*Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa.*
[(3)]*Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México.*
[(4)]*Departamento de Farmacia, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.*

Abstract: In this work, several nanomaterials were synthesized from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), a different length oligoethylene chain (S_n), and two Linezolid precursors (**4** and **7**), and they were evaluated in antibacterial assays. Interestingly, due to the intrinsic antibacterial activity of the amino-oligoethylene Linezolid analogs, some of the conjugated nanomaterials showed significant activity against various tested bacterial strains, including *Escherichia coli* and *Salmonella typhi*. The results show a significant effect of the oligoethylene chain length over the antibacterial activity.

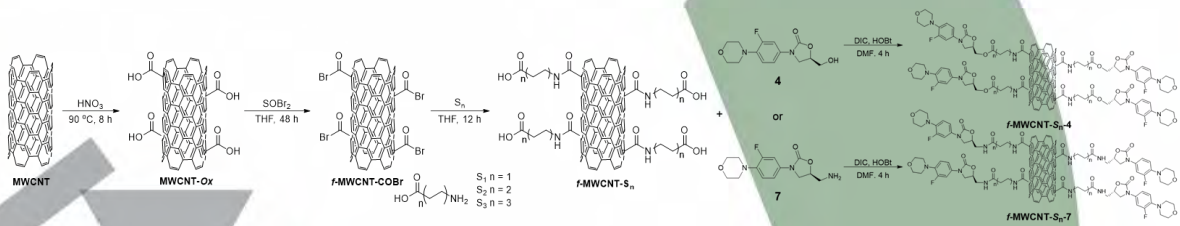
***Keywords*:** MWCNT, Linezolid analogs, antibacterial activity, Gram-negative strains

Introduction

Multiple-walled carbon nanotubes (MWCNT) are carbon allotrope with excellent thermal, electronic, and mechanical properties. In recent years, MWCNTs have been studied in different areas such as engineering, science, and medicine, being used to develop biological sensors, tissue engineering, drug delivery systems, and composites with antibacterial activity.[1,2] Functionalized MWCNTs (*f*-MWCNTs) with a variety of groups (epoxides, carboxylic acids), organic molecules, and polymers have shown increased activity against bacteria in addition to an improvement in their biocompatibility properties, making them promising candidates for use in these applications.[3] The binding of drugs on MWCNT has been extensively studied in recent years, showing that this type of formulation is one of the most promising alternatives to treat HAI.[4,5] To the best of our knowledge, it is not reported the incorporation and the antibacterial activity study of Linezolid or analogs over MWCNT.22–26 Therefore, this work seeks to study the covalent bonding of Linezolid-like molecules **4** and **7** on MWCNT functionalized with different variable oligoethylene spacers (C_2, C_4, and C_6) and evaluate the antibacterial activity of these conjugated nanomaterials against different reference and isolated clinical strains resistant to antibiotics.

Results and discussion

MWCNTs were prepared by the spray pyrolysis technique using toluene as a carbon source and ferrocene as a catalyst. Then, MWCNTs were oxidized using HNO_3 at 90 °C for 8 h to obtain **MWCNT-Ox**, which were reacted with $SOBr_2$ in dry THF for 48 h under Ar atmosphere to generate the acyl bromine functionality on the MWCNTs surface (***f*-MWCNT-COBr**). Three oligoethylene amino acids were reacted with the acylated **MWCNT-COBr** introducing different oligoethylene chains (S_n) to the MWCNTs. Finally, ***f*-MWCNT-S_n** nanomaterials were subjected to coupling reactions with the hydroxyl or amino Linezolid analogue (**4** or **7**) using DIC and HOBt to obtain the MWCNT-oligoethylene Linezolid conjugates (Scheme 1).



Scheme 1. Synthetic route for the synthesis of MWCNT-oligoethylene Linezolid conjugates.

The antibacterial activity of the prepared nanomaterials was evaluated against nine Gram-positive and three Gram-negative strains, including four ATCC strains, eight clinically isolated strains, and five methicillin-resistant strains, using the radial diffusion assay and broth microdilution method. Assays with ***f*-MWCNT-S_n-7** nanomaterials showed that the conjugated nanomaterials possessing the *S1* and *S2* oligoethylene chains have activity against several of the strains tested. The most prominent nanomaterial was ***f*-MWCNT-S_2-7**, active against many ATCC strains, MRSA, and Gram-negative strains such as *Escherichia coli* and *Salmonella typhi* (Figure 1 and Table 1).

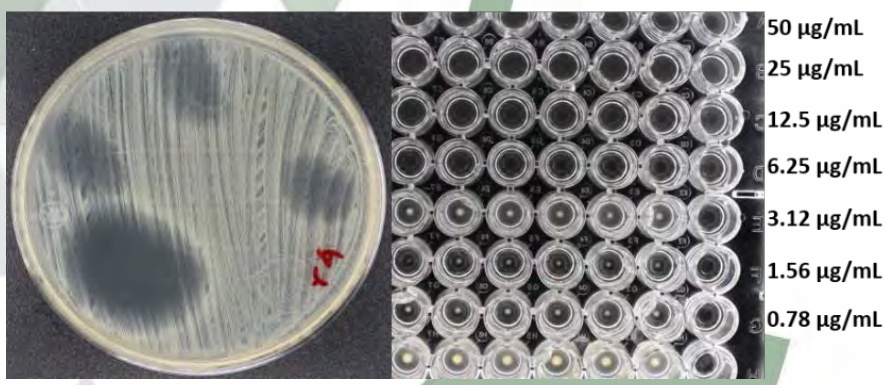


Figure 1. Antibacterial activity of ***f*-MWCNT-S_2-7** against MRSA strain by radial diffusion (12 mm) and broth microdilution (MIC between 6.25 and 3.12 µg/mL).

Table 1. MIC values of ***f*-MWCNT-S_n-7** against bacterial strains.

Nanomaterial	MIC (µg/mL)											
	1	**5**	**9**	**13**	**29212**	**25922**	**R1**	**R2**	**R3**	**R4**	**43300**	**25923**
Linezolid	0.5	4	>16	>16	4	>16	0.5	4	8	8	4	4
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
***f*-MWCNT-S_1-7-1**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
***f*-MWCNT-S_2-7-1**	0	12.5	12.5	6.25	0	25	25	25	25	25	6.25	25
***f*-MWCNT-S_1-7-2**	0	0	0	6.25	0	12.5	12.5	0	0	0	6.25	25
***f*-MWCNT-S_2-7-2**	6.25	6.25	6.25	<0.78	0	0	50	6.25	6.25	6.25	6.25	12.5

Note: 0= No activity, L= localized inhibition. (**1**)= A group *Streptococcus* clinical isolate, (**5**)= *Staphylococcus aureus* clinical isolate, (**9**)= *Escherichia coli* clinical isolate, (**13**) = *Salmonella typhi* clinical isolate, (**29212**)=*Enterococcus faecalis* ATCC, (**25922**)= *Escherichia coli* ATCC, (**R1**)= MRSA-01, (**R2**)= MRSA-02, (**R3**) = MRSA-03, (**R4**)= MRSA-04, (**43300**)= MRSA ATCC, (**25923**)= *Staphylococcus aureus* ATCC.

Materials and methods

All the synthetic procedures have been previously reported by this group and were adapted for the synthesis of these new nanomaterials.[6] The organic intermediates were fully characterized by the available spectroscopic and spectrometric techniques. MWCNT and derivatives were characterized by Raman, SEM, TEM and TGA analysis.

Conclusions

The functionalized nanomaterials show a significant antibacterial activity since they have a content of about 15 % of the bioactive molecule on the nanomaterial, and their activity is similar or even higher than the observed for Linezolid in some of the strains tested. The most significant result is the outstanding activity of ***f*-MWCNT-S_2-7** against a *Salmonella typhi* clinically isolated strain. Moreover, the amino-oligoethylene chain in the structure of these Linezolid analogs increases the activity against Gram-negative bacterial strains..

References

1. Simon, J.; Flahaut, E.; Golzio, M. *Materials* **2019**, *12*, 1–21.

2. Serpell, C. J.; Kostarelos, K.; Davis, B. G. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 190–200.

3. He, H.; Pham-Huy, L. A.; Dramou, P.; Xiao, D.; Zuo, P.; Pham-Huy, C. *Biomed Res. Int.* **2013**, *2013*, 1–13.

4. Chen, K.; Mitra, S. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2019**, *173*, 386–391.

5. Merum, S.; Veluru, J. B.; Seeram, R. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2017**, *223*, 43–63.

6. Moreno-Valle, B.; Alatorre-Barajas, J. A.; Gochi-Ponce, Y.; Alcántar-Zavala, E.; Rivera-Lugo, Y. Y.; Montes-Ávila, J.; Trujillo-Navarrete, B.; Alonso-Núñez, G.; Reynoso-Soto, E. A.; Ochoa-Terán, A. *J. Nanoparticle Res.* **2020**, *22*, 1–13.

DÍADAS FLUORESCENTES AMINOBENZAMIDA-AMINONAFTALIMIDA CON MECANISMO FRET Y SU INTERACCIÓN CON CATIONES

Lizárraga García, Ángel Humberto[(1)]; Ochoa Terán, Adrián[(1)*]; Tirado Guízar, Antonio; Jara Cortez, José de Jesús[(2)]; Pina Luis, Georgina[(1)]; Labastida Galván, Victoria;[(3)] Ordoñez, Mario[(3)]; Hisila Santacruz Ortega[(4)]

[(1)]Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México campus Tijuana. Email: adrian.ochoa@tectijuana.edu.mx

[(2)]Unidad Académica de Ciencias Básicas e Ingenierías, Universidad Autónoma de Nayarit.

[(3)]Centro de Investigaciones Química-(IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

[(4)]Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.

Resumen: En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de cuatro quimiosensores tipo aminobenzamida-aminonaftalimida (OAB-NFT) con espaciadores de longitud variable, obteniendo rendimientos del 68 al 80 %. La eficiencia de transferencia de energía fue de 61 a 98 %, un R_0 = 3.183 nm y una distancia r entre donador-aceptor de 1.66 a 2.95 nm, cumpliendo todos los quimiosensores con la condición FRET ($0.5R_0<r<1.5R_0$). Posteriormente, se evaluó la formación de complejos con cationes en solución empleando UV-Vis y fluorescencia encontrando una sensibilidad alta hacia Cu(II) y Hg(II), se determinó la estequiometría de los complejos y las constantes de abatimiento de fluorescencia (*Ksv*). La optimización de las geometrías mostró el acomodo paralelo de las dos unidades fluorescentes presentes en estos receptores.

***Palabras clave*:** Díadas fluorescentes, FRET, reconocimiento, cationes

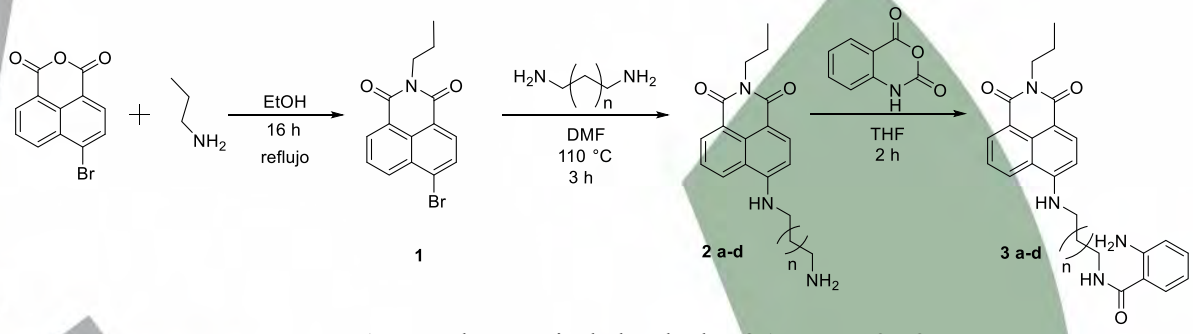
Introducción

Un problema común en el desarrollo de quimiosensores es la estabilidad química de los fluoróforos. La 1,8-naftalimida ha sido ampliamente estudiada y utilizada en el diseño de sensores fluorescentes debido a sus propiedades fotofísicas excelentes, como su rendimiento cuántico de fluorescencia alto, longitudes de onda de excitación y emisión en la zona visible, fotoestabilidad y quimioestabilidad altas. Recientemente, se han utilizado compuestos sintéticos como receptores químicos, análogos de aminobenzamida que han llamado la atención por potencial aplicación para el uso en el tratamiento de aguas residuales, al formar complejos con especies catiónicas.[1-3] Por lo que, en este proyecto se plantea la síntesis y evaluación de una serie de quimiosensores aminobenzamida-aminonaftalimida, modulando la distancia entre donador-aceptor para optimizar la transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET) en la detección de cationes.

Resultados and discusión

La ruta de síntesis de los compuestos **3a-d** se muestra en el Esquema 1. Primero se sintetizó **1** en una reacción de condensación reaccionando un equivalente del anhídrido 4-bromo-1,8-naftálico con un equivalente de propilamina en etanol a reflujo por 16 h obteniendo un rendimiento de 80%.

Posteriormente, se mezcló **1** con una solución en exceso de diamina correspondiente a 100-110 °C en 10 mL de DMF por 3h para sintetizar **2a-d** obteniendo rendimientos de 41 a 86%, y finalmente se realizó la adición de un equivalente de anhídrido isatoico en THF agregando gota a gota **2a-d** disuelto en THF, y la mezcla se puso a reflujo por 2h en atmósfera inerte, para obtener así los productos **3a-d** con rendimientos de 68 a 80%.



Esquema 1. Ruta de síntesis de las díadas OAB-NFT **3a-3d**.

Los espectros de emisión del donador OAB-P, del aceptor NFT-PP y de los receptores **3a-d** se obtuvieron en acetonitrilo. El espectro de emisión de OAB-P presenta su máximo a 391 nm excitando a 325 nm y el del aceptor NFT-PP en 517 nm excitando a 430 nm (Figura 1a). El espectro de emisión de **3a** presenta dos máximos de emisión a 375 nm y a 526 nm cuando se excita a 325 nm (longitud de onda de excitación de la OAB), lo que indica que ocurre un proceso de transferencia de energía en estado excitado. En la Figura 1b se comparan los espectros de emisión de **3a-d** obtenidos al excitar en a 325 nm, y se observa que la transferencia de energía conforme aumenta la longitud de la cadena espeaciadora. Por otra parte, el rendimiento cuántico de NFT-PP es mayor que el de OAB-P y cuando ambos grupos están conectados en **3a-d**, el rendimiento cuántico del fluoróforo naftalimida disminuye parcialmente. Esta disminución puede estar relacionado con el hecho de que la emisión de este fluoróforo es dependiente de la eficiencia en la transferencia de energía.

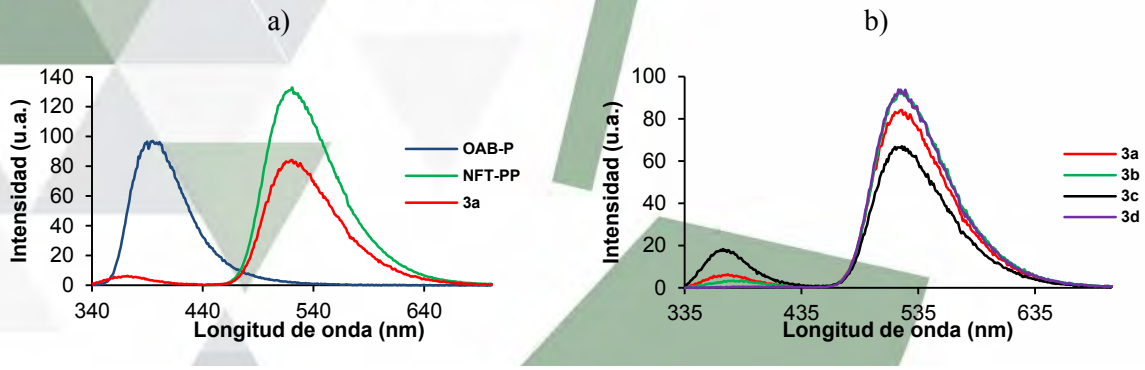


Figura 1. a) Espectros de emisión de OAB-P, NFT-PP y **3a**. b) Espectros de emisión de **3a-d.** Solvente: acetonitrilo, [OAB-P, NFT-PP, **3a-d**]= 5×10^{-5} M.

La titulación de las díadas **3a-3b** con cationes metálicos mostró una respuesta muy sensible y selectiva hacia Hg(II) y Cu(II) excitando en las dos longitudes de onda, lo que indica que el catión interacciona con ambos fragmentos fluorescentes, inhibiendo la TCI en los fluoróforos OAB y NFT y el FRET presente entre ambos fluoróforos.

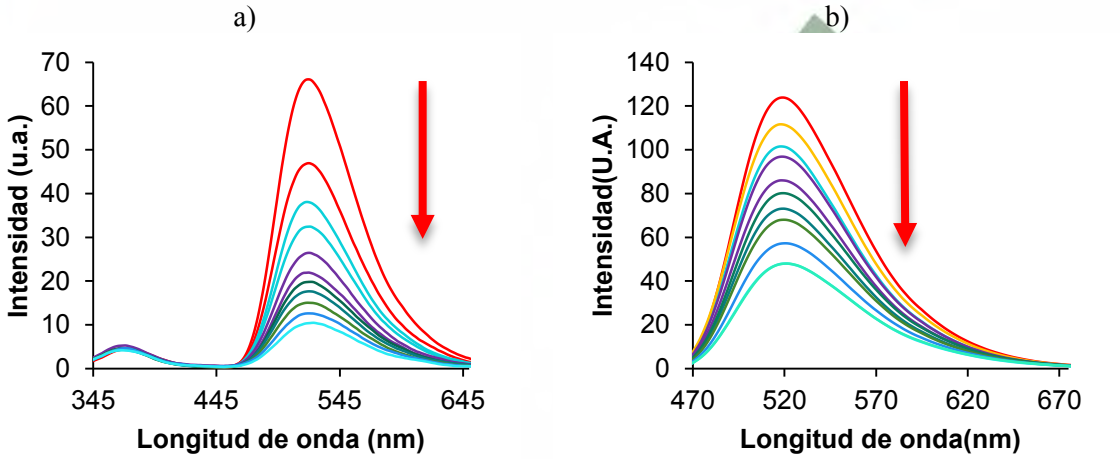


Figura 2. Espectros de emisión obtenidos en la titulación de **3a** con Hg(II) en acetonitrilo excitando a 325 nm (a) y 435 nm (b).

Materialess and métodos

Los procedimientos para la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades ópticas, así como la titulación con cationes fueron adaptados previamente por este grupo de investigación.[4]

Conclusiones

Los estudios espectroscópicos entre la emisión del donador (**OAB-P**) y absorbancia de aceptor (**NFT-PP**) confirman la existencia de un solapamiento con un valor de $J = 2.94016\times10^{-14}$ cm^3Lmol^{-1} y un R_0 = 3.18 nm, lo que indica que un proceso FRET entre OAB y NFT es favorable. La respuesta fluorescente en la titulación con cationes indica que ambas unidades fluorescentes interacionan con el catión.

Referencias

1. Jung, J. H.; Lee, J. H.; Shinkai, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4464–4474.

2. Martínez-Quiroz, M.; Aguilar-Martínez, X. E.; Oropeza-Guzmán, M. T.; Valdez, R.; López-Maldonado, E. A. *Molecules* **2019**, *24*, 1737.

3. Gunnlaugsson, T.; Kruger, P. E.; Parkesh, R. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6575–6578.

4. Landey-Álvarez, M. A; Ochoa-Terán, A.; Pina-Luis, G.; Martínez-Quiroz, M.; Aguilar-Martínez, M.; Elías-García, J.; Miranda-Soto, V:, Ramírez, J.-Z.; Machi-Lara, L.; Labastida-Galván, V:, Ordoñez, M. *Supramolecular Chem.* **2016**, *28*, 892-906.

Light-Induced constitutional control of a molecular imine cage

Marco Ovalle,[(1)] Michael Kathan,[(1)] Stefano Crespi,[(1)] Ryojun Toyoda,[(1)] Ben L. Feringa[(1)]*

[(1)] *Stratingh Institute for Chemistry, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands*

Abstract: The development of cage-like compounds has fueled the development of supramolecular chemistry in the past decades. This has led to a vast variety of applications, such as host-guest chemistry, catalysis in confined space, molecular machinery, etc. Dynamic covalent chemistry is a powerful tool to efficiently obtain such macrocyclic or cage-like structures by a thermodynamically driven, self-sorting process. These self-sorted structures are solely dependent on the nature of their respective building-blocks. Therefore, post-synthetic modification of the self-sorted components would allow a dynamically control the system. In this work, we report an azobenzene trimer that can be reversibly switched between an imine-based macrobicyclic (cage-like) and macrocyclic structure, by facilitating intermolecular amine-imine exchange with light in a closed system

***Keywords*:** Dynamic Covalent Chemistry, Cage Compound, Switchable Cages, Imine Chemistry

Introduction

Cage compounds[1] emerged half a century ago as a promising three-dimensional molecular architecture.[2-9] An effective strategy for the synthesis of such compounds from simpler building blocks is the use of Dynamic Covalent Chemistry (DCC). [10-12] Particularly, the implementation of imine-based chemistry[13] allows us to obtain Organic Cage Compounds[14] (OCC) in a one-pot reaction that yields the thermodynamically favored assembly in a "proof-reading" and "error-checking" process.[11,15] Additionally, self-sorting behavior of a complex mixture of building blocks (amines and aldehydes) can often lead to the formation of only one of the many possible imine cages in a competitive environment.[15-22] This phenomenon is extended to an isolated imine cage reacted with an additional competing building block that leads to a more stable OCC. As a result, a post-synthetic cage-to-cage transformation is achieved by the displacement of the component of the same nature of the building block (either the amine or the aldehyde).[16-19, 22]

Molecular switches can reversibly change between two states upon an external stimuli.[23] The application of such molecular switches to control the dynamic imine equilibrium is challenging but promising topic in the realm of supramolecular chemistry.[24,25]

However, the dynamic control of the stability of three-dimensional architectures to perform reversible transformations has not been achieved.

In this work, we prepared an imine cage with azobenzene switchable moieties as part of its building blocks. The formation of the switchable cage allowed us to couple the switching of the constituents of the cage to the thermodynamical stability of the tridimensional architecture. As a result, the non-irradiated *trans*-rich sample remains as the preferred conformation when a competing building block is present. When the sample is irradiated in the present of a competing building block in a close system, a reversible opening of the imine cage (figure 1a) is observed when reacted with benzylamine and a light-induced cage-to-cage transformation when a bis-aldehyde is selected as the competing building block.

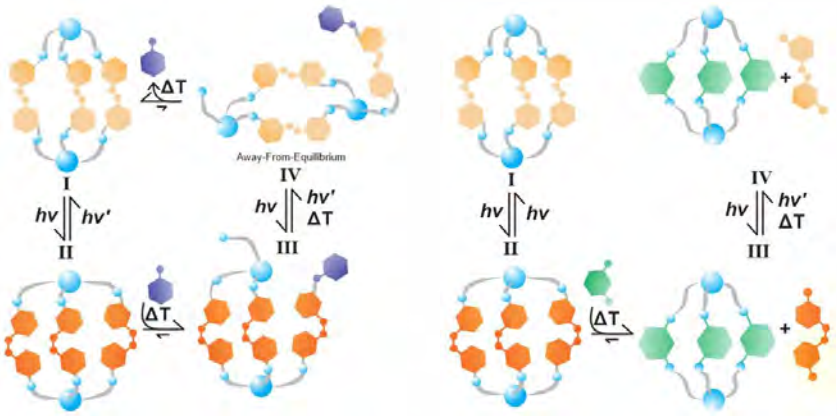
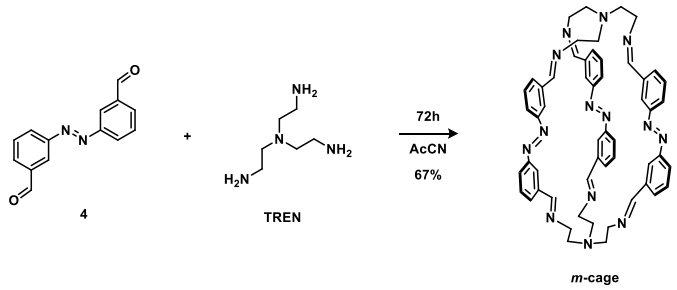


Figure 1. Representation of a) Reversible cage-opening and b) Photo-induced cage-to-cage transformation

Results and discussion

The synthetic route used to obtain the cage-precursor 4,4'-azobenzaldehyde (**4**) was constructed following previous reports in literature.[26,27]

The synthetic methodology for the obtention of the molecular cage with two TREN units connected



Scheme 2. Synthesis of the molecular ***m*-cage**.

to three azobenzene via a *meta* imine bond (***m*-cage**) is shown in scheme 2.

Total characterization of ***m*-cage** (figure 3) was achieved by different NMR techniques, HRMS, and by single-crystal X-ray crystallography.

Non irradiated (figure 3a) and 340 nm irradiated until photostable state (PSS_{340}) sample (figure 3b) samples were followed by the change of characteristic signal on NMR, the following for the cage-

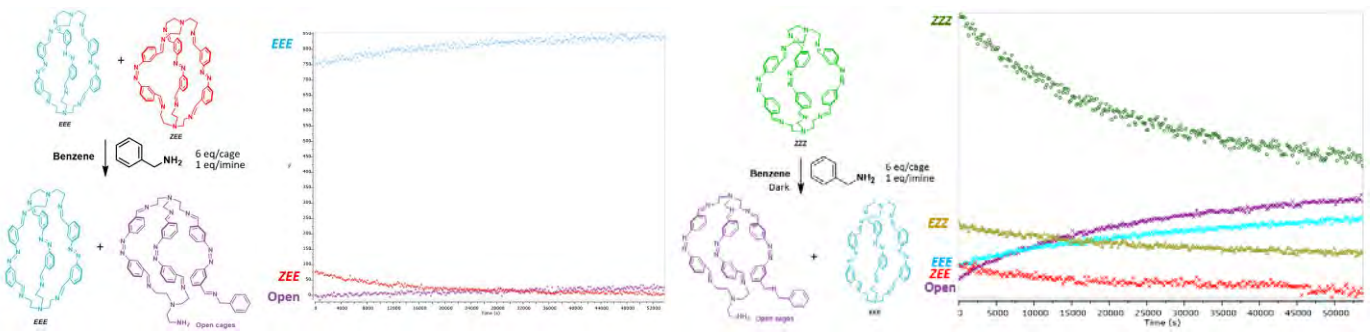


Figure 3. Comparation of the formation of open specie in a) the reaction performed in the dark and b) the reaction performed with the cage in the PSS_{340}.

Figure 2. ^{1}H and ^{13}C NMR signals, crystal structure and packing of the ***m*-cage**.

opeining step is shown in figure 3

Further experiments proved that the regeneration of the open-cage after heating, switching back the azobenene building blocks to the *E* form and thus, making the cage the thermodinamic stable state again. Similarly, a competing aldehyde was introduced and the irradiation of the mixture allowed the cage-to-cage transfomation.

Conclusions

The hability to manipulate the shape of a three-dimential architecture by means of the control over the dynamic behaviour is reported. Further development of this principle may lead to a new set of tool in supramolecular chemistry and find applications in host-guest chemistry, catalysis and responsive materials.

References

1) The IUPAC Golden book defines cage compound as "A polycyclic compound having the shape of a cage." Cage Compound. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **2014**.
2) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Les Cryptates. *Tetrahedron Letters* **1969**, *10*, 2889–2892.
3) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Diaza-Polyoxa-Macrocycles Et Macrobicycles. *Tetrahedron Letters* **1969**, *10*, 2885–2888.
4) Lehn, J. M.; Sauvage, J. P.; Dietrich, B. Cryptates. Cation Exchange Rates. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2916–2918.
5) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Oxathia-Macrobicycic Diamines and Their "Cryptates." *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1055–1056.
6) Högberg, H.-E.; Thulin, B.; Wennerström, O. Bicyclophanehexaene, a New Case Cyclophane from a Sixfold Wittig Reaction. *Tetrahedron Letters* **1977**, *18*, 931–934.
7) Kiggen, W.; Vögtle, F. Functionalized, Oligocyclic Large Cavities - a Novel Siderophore. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 714–715.
8) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry: Receptors, Catalysts, and Carriers. *Science* **1985**, *227*, 849–856.
9) Losensky, H.-W.; Spelthann, H.; Ehlen, A.; Vögtle, F.; Bargon, J. A Novel Tris(AZO)Macrobicyclic Molecule-Synthesis, Photochemistry, and Isomer Separation. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 1189–1191.
10) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R.; Sanders, J. K.; Stoddart, J. F. Dynamic Covalent Chemistry. Angewandte Chemie International Edition 2002, 41, 898–952.
11) W. Zhang, Y. Jin, *Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications*, Wiley, **2017**.
12) Lehn, J.-M. Constitutional Dynamic Chemistry: Bridge From Supramolecular Chemistry to Adaptive Chemistry. *Constitutional Dynamic Chemistry* **2011**, 1–32.
13) Belowich, M. E.; Stoddart, J. F. Dynamic Imine Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2003.
14) Zhang, G.; Mastalerz, M. Organic Cage Compounds – from Shape-Persistency to Function. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1934–1947.
15) Safont-Sempere, M. M.; Fernández, G.; Würthner, F. Self-Sorting Phenomena in Complex Supramolecular Systems. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 5784–5814.
16) Acharyya, K.; Mukherjee, P. S. Organic Imine Cages: Molecular Marriage and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 8640–8653.
17) Acharyya, K.; Mukherjee, S.; Mukherjee, P. S. Molecular Marriage through Partner Preferences in Covalent Cage Formation and Cage-to-Cage Transformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (2), 554–557.
18) Acharyya, K.; Mukherjee, P. S. Hydrogen-Bond-Driven Controlled Molecular Marriage in Covalent Cages. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *20*, 1646–1657.
19) Kołodziejski, M.; Stefankiewicz, A. R.; Lehn, J.-M. Dynamic Polyimine Macrobicyclic Cryptands – Self-Sorting with Component Selection. *Chemical Science* **2019**, *10*, 1836–1843.
20) Yang, Z.; Lehn, J. M. Dynamic Covalent Self-Sorting and Kinetic Switching Processes in Two Cyclic Orders: Macrocycles and Macrobicyclic Cages. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (35), 15137–15145.
21) Abet, V.; Szczypiński, F. T.; Little, M. A.; Santolini, V.; Jones, C. D.; Evans, R.; Wilson, C.; Wu, X.; Thorne, M. F.; Bennison, M. J.; Cui, P.; Cooper, A. I.; Jelfs, K. E.; Slater, A. G. Inducing Social Self-Sorting in Organic Cages To Tune The Shape of The Internal Cavity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59* (38), 16755–16763.
22) Wang, H.; Jin, Y.; Sun, N.; Zhang, W.; Jiang, J. Post-Synthetic Modification of Porous Organic Cages. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50*, 8874–8886.
23) B. L. Feringa, W.R. Browne, *Molecular Switches, Volume 2*, Wiley, **2011**.
24) Ratjen, L.; Vantomme, G.; Lehn, J.-M. Strain-Induced Reactivity in the Dynamic Covalent Chemistry of Macrocyclic Imines. *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 10070–10081.
25) Kathan, M.; Eisenreich, F.; Jurissek, C.; Dallmann, A.; Gurke, J.; Hecht, S. Manipulation of Dynamic Covalent Systems. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1031–1036.
26) Su, R.; Lü, L.; Zheng, S.; Jin, Y.; An, S. Synthesis and Characterization of Novel Azo-Containing or Azoxy-Containing Schiff Bases and Their Antiproliferative and Cytotoxic Activities. *Chem. Res. Chinese Univ.* **2015**, *31* (1), 60–64.
27) Gerstel, P.; Klumpp, S.; Hennrich, F.; Poschlad, A.; Meded, V.; Blasco, E.; Wenzel, W.; Kappes, M. M.; Barner-Kowollik, C. Highly Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes via Polymer Wrapping: A Combinatorial Study via Modular Conjugation. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (1), 10–15.

COMPARISON STUDY OF MeFe2O4 (Zn2+, Ni2+ AND Co2+) SPINEL FERRITES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYSIS ACTIVITY FOR NITROBENZENE

Reyes Villegas, Victor Alfredo[(1)*]; De Leon Ramirez, Jesus Isaias[(1)]; Estolano-Cobián, Arturo[(1)]; Pérez-Sicairos, Sergio[(2)]

[(1)] *Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California*
Email: victor.alfredo.reyes.villegas@uabc.edu.mx
[(2)] *Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana*

Abstract: The present work explores the ultrasonic-assisted co-precipitation (US-RP) method for the synthesis of spinel ferrite nanoparticles by substituting the divalent cation of Fe^{2+} for Zn^{2+}, Ni^{2+} and Co^{2+} at the conditions where Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized presenting the highest catalysis activity. The ion source used was $MeCl_2$(Me= Zn, Ni and Co), yielding a magnetic biphasic monocrystalline mixture of α-Fe_2O_3 + $MeFe_2O_4$ (Me= Zn^{2+}, Ni^{2+} and Co^{2+}) in the nanoscale with photocatalyst properties. The samples showed a potential as a photocatalyst by oxidizing NB, measured by UV-vis spectroscopy and the only intermediate product detected by gas chromatography/mass spectrum (GC/MS) was 4-nitrophenol (4-NPh).

***Keywords*:** *Spinel Ferrites, Nanoparticles, Nitrobenzene, Photodegradation*

Introduction

Spinel ferrites are described using the general formula $(Me_{1-\delta}Fe_{\delta})[Me_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$, where Me correspond to a divalent cation (Me = Fe, Co, Ni, Mn, Zn), and ( ) and [ ] represent tetrahedral and octahedral cation sites, respectively, in a face-centered cubic oxygen anion sublattice. The inversion degree is denoted by the parameter (δ), leading to different structural orders, termed normal spinel if δ equals to zero, inverse spinel if δ equals unit, and partially inverse spinel if $0 < \delta < 1$ [1].

The simplest synthetic procedure is based on the co-precipitation method, which involves the co-precipitation of Me^{2+} and Me^{3+} ions in basic aqueous media [2]. However, this method produces particles that are relatively large with a broad size distribution and the solution pH changes rapidly and locally. The US-RP method it has been seen to reduce the reaction time to obtain highly crystalline nanoparticles, increase the catalysis activity, generate intense turbulence and micro-scale liquid circulation significantly increasing the intrinsic mass transfer, and a favorable uniform mixing of solutions at micro-level [3].

In our previous study [4], we synthesized magnetite nanoparticles using this US-RP method and observed great results in the photodegradation of NB by this spinel ferrite compared to other photocatalyst. We have focused this study in replicating the US-RP synthesis method (optimized for the Fe_3O_4 spinel ferrite for catalysis) substituting the divalent cation (Fe^{+2}) for Zn^{+2}, Ni^{+2}, and Co^{+2},

characterizing the samples containing nano ferrites ($ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, and $CoFe_2O_4$), termed as CS, NS and ZS respectively, as well as testing their photocatalytic activity for the degradation of NB.

Results and discussion

The samples (CS, NS and ZS) dispersed in TMAH Presented a single band at 215 nm. The calculated band gap for these samples from the UV-Vis spectra are presented in Table 1.

Table 1. Detected phases, percentages of phase quantities (%), average crystal size from XRD (nm) and particles size from SEM (nm) of the samples synthesized by the US-RP method substituting the divalent cation for Zn^{2+} (ZS), Ni^{2+} (NS) and Co^{2+} (CS) and values of direct and indirect band gap; degree of inversion (δ) calculated from the Raman spectra and Rietveld refinement (RR), experimental lattice parameter (a_{exp}) from XRD and theoreical (a_{th}) from the δ obtained from Raman spectra and RR for the ferrite phase.

Sample	Phases	Phase quantities (%)	Cristal size (nm)	Particle size (nm)	'δ' with Raman	'δ' with RR	D_x (g/cm^3)	Lattice parameter a_{exp} (Å)	Lattice parameter a_{th} (Å) 'δ' from Raman	Lattice parameter a_{th} (Å) 'δ' from RR	Direct		Indirect	
CS	CoFe2O4	25.6	16.88 ± 2.06	24.9 ± 3.8	0.78	0.75	5.297	8.3798+-0.0018	8.377	8.378	4.65	5.62	4.73	5.53
	α-Fe2O3	74.4	58 ± 3.1	59.7± 4.8	-	-	-	-	-	-				
NS	NiFe2O4	34.2	15.90 ± 1.85	16.2± 1.5	0.7	0.68	5.373	8.3374+-0.0023	8.348	8.349	4.75	5.57	4.81	5.45
	α-Fe2O3	65.8	50.5 ± 2.7	50.7±3.6	-	-	-	-	-	-				
ZS	ZnFe2O4	38.2	23.73 ± 5	18.1± 1.8	0.57	0.56	5.328	8.439+-0.0015	8.424	8.424	4.77	5.51	4.86	5.31
	α-Fe2O3	61.8	60.9 ± 2.7	59.6±4	-	-	-	-	-	-				

The infrared spectra of the three samples (ZS, NS, and CS) show two noticeable peaks at the wavenumber of 591 cm^{-1} and 555 cm^{-1}, suggesting biphasic samples. As seen in the deconvolution, all three spectra suggests that the samples have a normal and inverse spinel structure coexisting or, some degree of inversion. The degree of inversion calculated from the Raman analysis (Table 1) shows a decreasing trend, CS> NS> ZS, this trend is supported by the inversion observed by the Rietveld refinements (RR).

As for the phases present in the sample, XRD was performed, indicating a two-phase sample (Table 1) having hematite in all three samples in addition to the ferrite. The crystal size revealed by the RR for the ferrite phase and for the hematite phase are shown in Table 1. The comparison of the crystal (XRD) and particle size (SEM), suggest that the samples are monocrystalline particles for each phase.

The magnetic properties of the samples are summarized in Table 2, from the VSM measurements the hysteresis loops and the curie temperature from the magnetic thermogravimetric analysis.

Table 2: Magnetic properties of α-Fe_2O_3 + $MeFe_2O_4$ (Me=Zn, Ni, Co) mixture samples: magnetic remanence (M_r) coercivity (H_C), experimental magnetic saturation ($M_{S(exp)}$) and theoretical ($M_{S(th)}$), experimental ($\eta_{H(exp)}$) and theoretical ($\eta_{H(th)}$) magnetic moment, Y-K angle (α_{YK}), Curie temperature (T_C) and nitrobenzene degradation at different pH.

Sample	M_r	H_C	$M_{S(exp)}$	$M_{S(th)}$	$\eta_{H(exp)}$	$\eta_{H(th)}$	α_{YK}	T_C	Photocatalysis		
									pH	Degradation (%)	Product (4-NPh)
CS	18.7	1300	42.5	95.21813	1.79	4	42.31492	489	7	57.53	0 %
									2	70.50	3.72%
NS	4.12	136	28.44	93.40923	1.19	3.92	48.89233	568	7	54.91	4.26%
									2	68.38	5.64%
ZS	0	0	2.7	101.9389	0.12	4.4	66.10417	N/A	7	50.74	3.12%
									2	62.25	3.07%

ZS= α-Fe_2O_3 + $ZnFe_2O_4$, NS= α-Fe_2O_3 + $NiFe_2O_4$, CS= α-Fe_2O_3 + $CoFe_2O_4$, 4-NPh = 4-nitrophenol

The photocatalysis activity (Table 2) of the nanocatalyst samples for the degradation of NB had the highest percentage of removal in an acid pH. In all the photocatalytic reactions GC/MS was performed, apart from NB at a retention time (RT) of 5.95 min, no products were detected (Table 2). However, in almost all the reactions, 4-NPh (RT=6.21 min) was identified as an intermediate product.

Materials and methods

The nanoparticles were synthesized by an ultrasonic-assisted reverse co-precipitation method (US-RP) at the optimized conditions with highest photocatalytic activity for magnetite (Me^{2+}/Fe^{3+} ratio in synthesis of 1:1, 3.5 M NH_4OH at 60 °C and 30 min of reaction under ultrasound irradiation) [3], with slight changes, such as: the Ultrasonic Cleaner UC-450 (TPC Advanced Technology) and the divalent cation source ($CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$). The characterization and photocatalytic study of the samples were performed employing the same instrumentation and methods as mentioned in our previous publication [4].

Conclusions

In this work, the substitution of the divalent cation for Zn, Ni and Co in the synthesis for a spinel ferrite using the US-RP method at the optimal conditions for magnetite leads to a nano monocrystalline biphasic sample of ferrite and hematite, with hematite as the dominant phase. The highest degree of inversion, Ms and photocatalytic activity observed was in the sample containing $CoFe_2O_4$. All the samples were photocatalytic active at a 254 nm wavelength for the degradation of NB, yielding to 4-NPh and a consequent mineralization corroborated by MS/GC.

References

[1] Rivero, M., del Campo, A., Mayoral, Á., Mazario, E., Sánchez-Marcos, J., & Muñoz-Bonilla, A. *Rsc Advances.* **2016,** *6*(46), 40067-40076..

[2] Kovacheva, D.; Ruskov, T.; Krystev, P.; Asenov, S.; Tanev, N.; Mönch, I.; Arndt, K. In *Bulgarian Chemical Communications Proceedings of the III rd National Crystallographic Symposium. 2012,* 44, 90-97.

[3] Wang, N.; Zhu, L.; Wang, D.; Wang, M.; Lin, Z.; Tang, H. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2010,** *17*(3), 526-533.

[4] Reyes, V.; De Leon, J.; Guevara, E.; Sicairos, S.;Ayala, A.; Landeros, B. *Journal of Saudi Chemical Society.* **2020,** *24*(2), 223-235.

Synthesis and Characterization of Zinc Peroxide Nanoparticles by ultrasonic method for the Photodegradation of Assisted by UV-Light

Jesús Isaias De León Ramírez [(1)]*; Victor Alfredo Reyes Villegas[(1)]; Sergio Perez Sicairos [(2)]

[(1)] *Faculty of Health Sciences, Autonomous University of Baja California, valle de las palmas , Mexico. Email: jesus.isaias.deleon.ramirez@uabc.edu.mx*

[(2)] *Center for Graduates and Research in Chemistry, National Technological Institute of Mexico Technological Institute of Tijuana, Apdo, Tijuana 22000, Mexico*

Abstract: In the present work the performance of the zinc peroxide (ZnO_2) nanoparticles was evaluated. ZnO_2 nanoparticles were synthesized from zinc acetate and hydrogen peroxide using the Sol-Gel method under ultrasound assistance. The characterization was carried out by UV–Vis,ATR-FT-IR , Raman spectroscopy, (XRD),(DLS), (FE-SEM), and (EDX). The experiments for the degradation of NB were carried out in a photoreactor with UV lamps of 254 nm at 25 °C, using a solution of nitrobenzene with the nanoparticles. The best conditions for NB photodegradation were 30 ppm (ZnO2) and 15 ppm (NB) at pH 2, reaching up to 90% degradation in 2 h. The intermediates formed during the photodegradation of NB were identified by gas chromatography mass spectrometry.

***Keywords*:** zinc peroxide nanoparticles, nitrobenzene, photodegradation,water purification, Ultrasound method.

Introduction

NB has become a potential contaminant and of greater interest for its investigation due to the effects it can have on human beings. In this regard, several treatment processes were reported for effective nitrobenzene removal, such as photocatalysis. This method is one of the most promising for the following reasons: (1) complete mineralization, (2) no waste disposal problem, (3) low cost and (4) only mild temperature and pressure conditions are necessary [1]. In the photocatalysis field, semiconductors are of great interest, especially when they are combined with H_2O_2 [2]. Nanocrystalline ZnO_2 material is an indirect semiconductor with an energy gap has been reported to be between 3.3–4.6 eV [3]. ZnO/ZnO_2 composite has shown a superior photocatalytic activity as compared with either of its constituents (ZnO or ZnO_2). A trend correlated with the amount of ZnO_2 granules present in the ZnO crystallites was found, the higher the concentration of ZnO_2 on the surface, the higher the specific surface activity was observed, suggesting that ZnO_2 alone could possess good photocatalytic activity. In addition to being environmentally friendly and highly active. [4]. The synthesized material in this work contains crystals of a size smaller than 10 nm, with a high surface/volume ratio and in this way benefiting the degradation of NB. Another property of the manufactured nanoparticles is that having O_2 available, more reactive species are generated which play a role in the photodegradation reaction. Hence, ZnO_2 catalyst functioned as a model for studying the degradation profiles and mechanism for the nitrobenzene photodegradation.

Results and discussion

Figure 1A shows the percentage of NB photodegradation at different ZnO_2 nanoparticle concentrations, being 20, 30 and 40 ppm with a NB% degradation of 53%, 63% and 57% respectively. It can be seen that increasing the concentration from 20 ppm to 30 ppm the NB degradation increased, confirming the positive influence of the increased number of ZnO_2 active sites on the process Therefore, the efficiency enhanced by increasing the ZnO_2 concentration is due to the the increase of the total surface area available for nitrobenzene adsorption [5]. On the contrary, increasing the concentration to 40 ppm had a repercussion on the photocatalytic reaction due to the decrease of light penetration and the increase of UV light scattering [6]. This decrease could also be attributed to a blocking effect taking place on the surface of the photocatalyst decreasing the efficiency of decomposition, as consequence of excessive O_2 ions acting as scavengers for OH radicals [7]. The effect of pH on the photocatalytic activity (Figure 1B) was clear. The nanoparticles of ZnO_2 degraded 63%, 65%, and 98% for pH 7, 10 and 2 respectively, with pH 2 being the most effective. When the pH is 2.0, there is a strong Coulomb force between the surface of ZnO_2 nanoparticle (negative charge) and nitrobenzene, which is favorable for the adsorption of nitrobenzene on the surface of the photocatalyst [5]. . The pKa of the NB is 3.98, where the anionic form dominates upon increasing the pH of the solution [8].

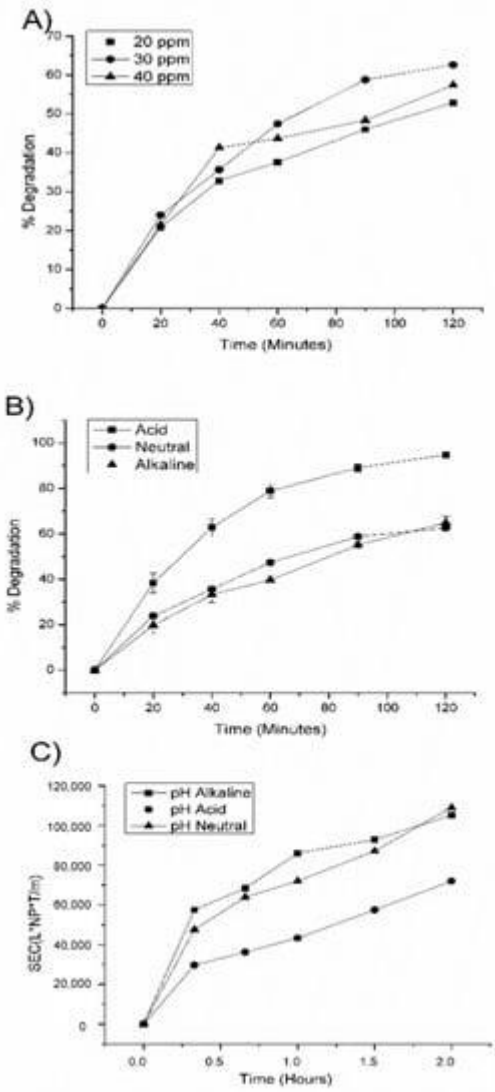


Figure 1: Percentage of nitrobenzene (NB) photodegradation by ZnO2 nanoparticles (A) at different photocatalyst concentrations, (B) different initial pH value with 30 ppm of photocatalyst and (C) specific energy consumption for each reaction at different initial pH values.

Materials and methods

The ZnO2 nanoparticles were synthesized by a sol-gel/sonochemical route. The nanoparticles were characterization by UV-VIS Spectroscopy, FT-IR Analysis, Raman Analysis, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscope (SEM) and DLS Analysis and Zeta Potential. The reaction conditions to measure the photocatalytic activity of the ZnO_2 nanoparticles for NB degradation are specified by Reynoso-Soto et al. (2013) [9].

Conclusions

In this study we synthesized ZnO_2 nanoparticles by a sol-gel/sonochemical route and its photocatalytic activity was evaluated by NB degradation. The nanoparticles have a crystal size of ~6 nm which cluster to form particles of 100 nm, with good dispersion in water, positive ζ (+15 mV) at pH = 6.3 and an IEP (pH = 3–3.5) and PZC (pH = 7.5–8). ZnO_2 nanoparticles function as a as a photocatalyst, being more effective at a pH = 2 and a concentration ratio of 2:1 (nanoparticle: NB), with a SEC of approx. 60,000 kWh/kg. . These results guides us to propose further investigation aimed in understanding the exact mechanism of reaction, supported by the intermediates detected by GC-MS. The GC-MS analysis shows that 2-nitrophenol, 3-nitrophenol, and 4-nitrophenol were the principal hydroxylated intermediates. The observed catalyst potential of ZnO_2 nanoparticles opens exciting possibilities for exploring this synthesis route and optimizes the activity of this catalyst.

References

[1] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications - A review, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2002) 102–116. https://doi.org/10.1002/jctb.532.

[2] M. Rodríguez, A. Kirchner, S. Contreras, E. Chamarro, S. Esplugas, Influence of H2O2 and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 133 (2000) 123–127. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00223-9.

[3] S. Verma, S.L. Jain, Nanosized zinc peroxide (ZnO 2): a novel inorganic oxidant for the oxidation of aromatic alcohols to carbonyl compounds, Inorg. Chem. Front. 1 (2014) 534. https://doi.org/10.1039/C3QI00092C.

[4] C.C. Hsu, N.L. Wu, Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO2 composite, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 172 (2005) 269–274. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.12.014.

[5] S.O. Flores, O. Rios-Bernij, M.A. Valenzuela, Photocatalytic reduction of nitrobenzene by titanium dioxide powder., Top. Catal. 44 (2007) 507–511. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540806004673.

[6] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review., Water Res. 44 (2010) 2997–3027. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039.

[7] S. Jeong, H. Lee, H. Park, K.J. Jeon, Y.K. Park, S.C. Jung, Rapid photocatalytic degradation of nitrobenzene under the simultaneous illumination of UV and microwave radiation fields with a TiO2 ball catalyst, Catal. Today. 307 (2018) 65–72. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.033.

[8] A.E. ElMetwally, G. Eshaq, A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, C.A. Philip, N.A. Moussa, G.M.S. ElShafei, Insight into heterogeneous Fenton-sonophotocatalytic degradation of nitrobenzene using metal oxychlorides, Sep. Purif. Technol. 210 (2019) 452–462. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.029.

[9] E.A. Reynoso-Soto, S. Pérez-Sicairos, A.P. Reyes-Cruzaley, C.L. Castro-Riquelme, R.M. Félix-Navarro, F. Paraguay-Delgado, G. Alonso-Núñez, S.W. Lin-Ho, Photocatalytic degradation of nitrobenzene using nanocrystalline TiO2 photocatalyst doped with Zn ions, J. Mex. Chem. Soc. 57 (2013) 298–305.

SÍNTESIS DEL DERIVADO TIAZÓLICO 1-(2-AMINO-4-METIL-TIAZOL-5-IL)-ETANONA

López-Castillejos, Mario Alejandro [(1)]*; Mena-Rejón, Gonzalo Joaquín [(1)]; Cáceres-Castillo, Rolando David [(1)]

[(1)]*Laboratorio de Química Farmacéutica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán. Email: marioqa97@gmail.com*

Abstract: Este trabajo presenta la evaluación de diferentes condiciones de reacción diseñadas para la síntesis de la 1-(2-amino-4-metil-tiazol-5-il)-etanona, partiendo de la 2,4-pentanodiona como sustrato, a través de una reacción de condensación de Hantzsch por métodos oxidativos y halogenantes que emplean iodo molecular o *N*-bromosuccinimida (NBS), variando el calentamiento, la temperatura, el disolvente y el uso de catalizador. El producto fue obtenido con el uso de NBS, como un sólido amarillo en un 89% de rendimiento.

Palabras clave: α-halocarbonilo, Hantzsch, iodo, tiazol, *N*-bromosuccinimida.

Introducción (Times New Roman, 11 font size, bold)

Dentro de la química de heterocíclicos, los compuestos de tipo 5-acetiltiazoles y los 2-aminotiazoles gozan de gran interés debido a su amplia variedad de actividades biológicas y alto valor sintético, al funcionar como bloques de construcción de moléculas complejas, con aplicaciones diversas como tintes dispersos, polímeros absorbentes, compuestos luminiscentes en MOF's y catalizadores heterogéneos [1].

La síntesis de este tipo de estructuras tiazólicas se puede realizar de múltiples maneras, siendo la más destacada la reacción de condensación de Hantzsch, que involucra la reacción de un fragmento N-C-S con un compuesto α-halocarbonilo, siendo que estas involucran el uso de disolventes y catalizadores tóxicos, limitaciones de altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados [2-5]. Por ello, se planteó una serie de condiciones de síntesis del 1-(2-amino-4-metil-tiazol-5-il)-etanona para su obtención por calentamiento convencional o radiación de microondas.

Materiales y métodos

Para la síntesis del derivado tiazólico se empleó como material de partida la 2,4-pentanodiona (PD) en una serie de ensayo en los cuales se utilizaron condiciones de reacción descritas en la literatura [3-6] que utilizan un calentamiento convencional, variando el uso de disolvente, de catalizador (Et_3N) y de temperaturas [ver Tabla 1]. Las reacciones fueron evaluadas a través de cromatografía

en capa delgada (CCD), y el producto purificado mediante cromatografía en columna, utilizando una fase estacionaria de gel de sílice 2-25 μm y mezclas de Hex/CH_2Cl_2 como fase móvil.

Tabla 1. Condiciones para la síntesis del 1-(2-amino-4-metil-tiazol-5-il)-etanona.

Entrada	Condiciones de reacción	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Disolvente
1	PD, tiourea, I_2, EtOH,	80	6	EtOH
2	PD, tiourea, I_2, Et_3N.	80	4	EtOH
3	PD, tiourea, I_2, Et_3N, MW	130	0.25	EtOH
4	PD, tiourea, I_2.	130	0.5	---
5	1. PD, NBS 2. Tiourea	0 80	2 2	H_2O/THF

Resultados y discusión

Para la entrada 1 se observó la persistencia del sustrato (2,4-pentanodiona) durante las 6 h de reacción. La literatura reporta la aparición de un sólido al alcalinizar, sin embargo, no se observó su formación. Por ello, se dispuso a replicar dichas condiciones otorgando un mayor tiempo y realizando su seguimiento por CCD. Aun así, habiendo transcurrido 46 h de reacción dicha replica resultó en la ausencia del producto. La entrada 2 refleja el uso de trietilamina como catalizador de acuerdo con lo reportado en la literatura. Aunque con esta modificación se pudo observar una disminución del sustrato al tiempo de reacción señalado, no fue posible la obtención de un precipitado en el paso de alcalinización. Motivado por el consumo de sustrato, se decidió realizar dicha reacción con las condiciones de la entrada 3, que emplea radiación de microondas, con el fin de incentivar la formación del producto. Sin embargo, aún con estas condiciones no se logró la formación del producto esperado.

La entrada 4, que consistió en una reacción sin disolvente, permitió la total desaparición del sustrato sin permitir la obtención de un sólido. Se replicó la reacción para obtener una mayor cantidad de crudo y realizar cromatografía en columna, sin embargo no fue posible obtener producto alguno. El crudo de reacción de una segunda réplica fue lavado con acetona y filtrado a vacío, obteniendo un sólido de color naranja oscuro pero tampoco fue posible confirmar que se tratara de la molécula

objetivo. Finalmente, las condiciones descritas en la entrada 5, permitieron la obtención del producto como sólido amarillo, con un 89% de rendimiento, mismo que se confirmó mediante su análisis por RMN-^{1}H en DMSO-d_6 en donde se observó un compuesto de alta pureza con las siguientes señales: δ 2.32 (s, -COMe), 2.40 (s, -Me) y 7.83 (s, -NH2) (ver Figura 1).

Conclusiones

El uso de iodo como agente halogenante de la 2,4-pentanodiona, no permitió la formación de la 1-(2-amino-4-metil-tiazol-5-il)-etanona. El intercambio de iodo por NBS que es un agente halogenante más reactivo permitió la obtención de la 1-(2-amino-4-metil-tiazol-5-il)-etanona, con un rendimiento del 89%.

Referencias

1. Rossin, A.; Giambastiani, G. *CrystEngComm.* **2015**, 17, 218–228.
2. Bondock, S.; Albormani, O.; Fouda, A. M.; Abu Safieh, K. A. *Synth. Commun.* **2016**, 46, 1081–1117.
3. Gümüş, M.; Yakan, M.; Koca, I. *Future Med. Chem.* **2019**, 11, 1979–1998.
4. Wazalwar, S.; Banpurkar, A.; Perdih, F. *J. Chem. Crystallogr*. **2019**, DOI: 10.1007/s10870-019-00800-w
5. Sarkis, G. Y.; Al-Azawe, S. *J. Chem. Eng. Data*. **1973**, 18, 99–102.
6. Abedi-Jazini, Z.; Safari, J.; Zarnegar, Z.; Sadeghi, M. *Polycycl. Aromat. Compd*. **2016**, 38, 231–235.

PROPUESTA PARA LA OBTENCIÓN DE UN JARABE EXPECTORANTE A PARTIR DE *PLECTRANTHUS AMBOINICUS* (ORÉGANO)

Delvis R. Acosta-Martínez[1*], Gretel Villanueva Ramos2, Marlen Morales Zamora[2], Milagros del Rosario Aguilar Martinez[3], Dulce María Gonzalez Mosquera[4]

1-Instituto Tecnológico de Tijuana, México, Departamento de ingeniería bioquímica.

2-Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Cuba, Departamento de ingeniería química.

3-Universidad de Sonora, México, Departamento de Ciencias químico-biológicas y agropecuaria.

4-Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Cuba, Departamento farmacia.

Email: delvisrafael.acosta@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la formulación de tres candidatos a jarabes a partir de extractos fluidos de *Plecthranthus amboinicus* (orégano), realizando estudios de caracterización de la materia prima como, tamizaje fitoquímico, humedad, cenizas. Así como la obtención del extracto fluido usando el método tradicional de reparcelación. De igual forma se analizaron los candidatos propuestos realizando la comprobación de marcadores fenólicos y/o taninos, concentración de flavonoides totales por HPLC, densidad, contaminación bacteriana, contenido alcohólico, residuo seco y estabilidad. Los resultados obtenidos mostraron que el mejor candidato fue la formulación C-5 con la mejor aceptación por la población testada esto partiendo de que los tres contaban con una buena estabilidad y una concentración del ingrediente farmacéutico activo capaz de lleva a cabo la acción farmacológica.

Palabras claves: extracto fluido, orégano, expectorante, cromatografía, jarabe

Introducción

Las plantas medicinales utilizadas como materia prima para la producción de extractos o para el aislamiento de sustancias puras, son merecedoras de un interés creciente en países industrializados y representan el 80% del arsenal terapéutico en los países en desarrollo. [1, 2]Los investigadores han dedicado tiempo y esfuerzo para conocer el valor curativo que estas representan, toda vez que se consideran fuente inagotable de compuestos químicos y complejas sustancias activas capaces de curar determinadas afecciones o dolencias. [3, 4, 5]

En este sentido es necesario equiparar, producir y comercializar adecuadamente las plantas medicinales y productos derivados como una alternativa agrícola y terapéutica para toda la población. [6, 7, 8]

El *Plecthranthus amboinicus* (orégano) es una de las plantas medicinales que se ha venido estudiando en nuestro grupo de trabajo desde hace algún tiempo, ya que la misma presenta diferentes aplicaciones prácticas en el tratamiento de afecciones como son: el asma y catarros crónicos, epilepsia y otras afecciones convulsivas; esto viene dado por su probada actividad

biológica como anticonvulsivante, antiepiléptico, antiasmático, antiespasmódico, sedante, broncodilatador y antimicrobiano. [12, 13, 14]

El *Plecthranthus amboinicus* (orégano) se cultiva con abundancia a escala doméstica en poblaciones rurales y urbanas; es considerada nativa de las regiones tropicales de Asia Oriental y fue introducida en Cuba, otras Antillas y algunos países de América Continental. [15]Los tallos contienen aceite esencial, azúcares reductores y ácidos triterpénicos, mientras que las hojas contienen además flavonoides como: la apigenina, crysoeriol, cirsimarítina, criodictiol, luteolina, quercetina, salvigenina, taxifolina. [14, 16]

El trabajo está enfocado en la búsqueda de una nueva alternativa de obtención de los extractos fluidos de *Plecthranthus amboinicus* (orégano) que permita la formulación de un jarabe una mayor producción de estos en el menor tiempo posible, lo cual permitirá incrementar la capacidad de producción destinada al control de pacientes con enfermedades gripales y afecciones respiratorias y mejorar su estado ante los diferentes virus que circulan a nivel local y mundial.

Materiales y métodos

La materia prima *Plecthranthus amboinicus* fue secada a 40ºC y caracterizada usando técnicas para la determinación de % de humedad cenizas y tamizaje fitoquímico. El extracto fluido fue montado en percoladores a cuatro ciclos y una relación solido liquido de 1/4, los extractos obtenidos fueron caracterizados mediante densidad, contenido alcohólico, índice de refracción y concentración de flavonoides totales en base quercetina. Se prepararon tres formulaciones usando tres concentraciones diferente del ingrediente farmacéutico activo y una vez formulados se le realizaron estudios de estabilidad flavonoides totales y ensayos microbiológicos de inocuidad. Las tres formulaciones fueron testadas organolépticamente.

Resultados y discusión

A continuación, en la tabla 1, se muestran los resultados de las composiciones de la materia prima seca *Plecthranthus amboinicus* (orégano**)**, las mismas entran dentro de las especificaciones reportadas para este tipo de droga seca según Cruz, (2017).[12]

Tabla 1. Caracterización de la materia prima

Determinaciones	Contenido (%)
% de humedad	7,12
Cenizas totales	3
Cenizas ácidas insolubles	0,9

Los resultados de HPLC, mostraron que el tiempo de retención de la muestra (extracto etanólico 70%), da valores muy cercanos a los del patrón de quercetina (5 mg/L). Al comparar los cromatogramas del patrón de Quercetina con el del extracto etanólico y el extracto etanólico más el patrón, se observa un alargamiento del pico correspondiente al extracto más el patrón, sin solapamiento alguno, por lo que se puede afirmar la presencia de este flavonoide en el extracto de *Plecthranthus amboinicus (orégano)*. Siendo la concentración total de flavonoides en base quercetina de 5.419 mg/L.

Al realizar un análisis preliminar de estabilidad del extracto líquido durante 3 meses y de los jarabes formulados, se obtuvo un 0,10% de degradación sometido a almacenamiento en presencia de luz, sin embargo no presenta degradación cuando se encontró almacenado en ausencia de luz. Las pruebas de inocuidad resultaron ser negativas en todos los casos. Mientras que las pruebas organolépticas resultaron ser desfavorables para las formulaciones C-2.5 y C-10, quedando como aceptada la formulación C-5.

Conclusiones

Es posible obtener extracto fluido por el método de repercolado a partir de *Plecthranthus amboinicus* (orégano), con buenos rendimientos, a partir de una relación sólido-líquido de 1/4.

Las tres formulaciones cuentan con alta estabilidad e inocuidad para su consumo.

La formulación C-5 resulto ser la más aceptada en cuanto a pruebas organolépticas.

BIBLIOGRAFIA

1. Sharapin, N. Materias primas vegetales para la industria de productos fitoterapéuticos. En: Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos. Bogotá, Convenio Andrés, 2000.
2. Bilia, A. y col. Evaluation of chemical stability of St. John´s worth commercial extract and some preparations. International Journal of Pharmaceutics; 2001, 213(3), 199-208.
3. Teleguario, C. Caracterización y cuantificación de flavonoides, sapogeninas esteroidales en extractos de tres plantas mesoamericanas Lippia Graveolens (orégano), Passiflora edulis (maracuyá) y Smilax domingensis (zarzaparrilla). Tesis Doctoral. Universidad de San Carlos. Guatemala, 2008.

MAGNETIC CHITOSAN IN GROUND WATER TREATMENT

Deras Vazquez, Alondra[(1)]; Santiago, Estephany [(2)]; Oropeza-Guzmán, Mercedes Teresita [(3)*]
[(1)]*Ingeniería ambiental, Instituto Tecnologico de Tijuana, Tijuana, Baja California, México.*
[(2)]*Centro de graduados e investigación en química, Instituto Tecnologico de Tijuana, Tijuana, Baja California, México.*
[(3)]*Posgrado en Ciencias de la ingeniería, Instituto Tecnologico de Tijuana, Tijuana, Baja California, México.* oropeza@tectijuana.mx

Abstract: Due to the increasing drought out in Baja California, it has become essential to reuse and remediate the available water sources. Groundwater (GW) is a source that helps to reduce the pressure exerted on the Colorado River, but it has been found that some GW sources present a certain type of contamination. In this work, we helped to reduce the degree of contamination on this water using raw magnetic nanoparticles (MNP) and magnetic chitosan (MCH) as pollutants captors. We synthesized MNP and MCH via co-precipitation technique and characterized them using FT-IR, DLS, Z-potential and TGA. These magnetites were used in GW treatment at different pH values, dosages, cycles. The recovered solids after treatment demonstrate the capture of Ca and Mg oxides and organic matter in GW, making this material promising for GW treatment.

Keywords: groundwater treatment, water treatment, magnetic nanoparticles, magnetic chitosan.

Introduction

In Mexico, people consume 34380 hm³ of groundwater (GW) per year. However, 205 of 653 groundwater sources are not in conditions to be used, and as time passes by water sources are being reduced.[1] Finding water remediation alternatives is necessary to have more available water in the future.

Iron-oxide magnetic nanoparticles (MNP) have been used for environmental remediation. Unsoy et al indicate that they have the advantage of having a faster adsorption rate, high catalytic capacity where pollutants can be oxidized to a less toxic product and remove organic pollutants such as metal ions, thus reducing alkalinity and hardness.[2] MNP and their modifications have gained more attention due to their surface adaptability, biocompatibility and outstanding magnetic properties.[3] Likewise, its superparamagnetic properties gives it the benefit of being easily recovered with possible reuses.

MNP can be used in small quantities without affecting their effectiveness, and even cover a large volume in a short time (high kinetic speed). In in-situ applications, their nanoscopic scale size is highly mobile in porous media, so they can be effectively transported by groundwater flow.[4] In this work the chemical co-precipitation method was used for nanoparticles synthesis since it has a short synthesizing time, lower economic cost, and great potential for large-scale manufacturing.[5] However, iron oxide magnetic particles tend to agglomerate and the stability of such particles is reduced, this inconvenient can be fixed modifying the material with a coating. We used the bio polymer chitosan due its surface-active properties.[6] Given all the above, this study aimed to

synthesize and functionalize magnetic nanoparticles with chitosan for pollutants removal, present in groundwater (such as metal ions and organic matter).

Materials and methods

MNP and MCH synthesis was carried out via chemical coprecipitation followed by the synthesis reported by Oropeza-Guzmán *et al* with a molar ratio of Fe^{2+}: Fe^{3+} = 1: 2 in an argon environment to avoid critical oxidation.[3] The magnetites were recovered by magnetic decantation. After that, they were placed in a desiccator and stored until their use.

MNP and MCH Characterization

MNP and MCH were characterized by the following methods: FT-IR for the characteristic functional groups of the molecules, Zeta Potential (Z-Pot.) for surface charges in the molecules at different pH values (pH 2 to 12), Dynamic Light Scattering (DLS) for the size of the materials in the solution at the same range of pH values, and Thermogravimetric Analysis (TGA) for the material's decomposition pattern and its thermodynamic parameters.

Groundwater (GW) characterization before and after treatment

Water samples were treated with agitation, dosage, treatment cycles, and type of nanoparticle used; to find the most optimal parameters for the hardness and alkalinity removal. GW characterization was carried out using Z-Pot. for surface charges of the compounds suspended in water samples at different pH values, and DLS for the size of the suspended solids in the water samples. Alkalinity and hardness tests were carried out by titration at three different pH values (6, 7, and 8), using a commercial kit from Hach and the Mexican standard NMX-AA-072-SCFI-2001. Total Suspended Solids (TSS) were measured by placing the water samples in a desiccator until evaporation.

Results and discussion

We developed magnetic chitosan (MCH) thanks to the chemical modification of magnetite, this has been proved using characterization techniques. TGA shows a greater decomposition of the modified material. FT-IR spectrum, MCH shows the characteristic chitosan bands and the characteristic signal of magnetite (Fe-O at 550 cm-1). DLS analysis demonstrated a greater size on the modified material (MCH) than MNP, this result is related to the Z-Pot. measurements where the size of the particles increase by decreasing the surface charge, these materials have different isoelectric points between pH 5-6 and pH 9 for the MNP and MCH, respectively. With these results, we demonstrated the correct modification of MNP with the biopolymer chitosan.

The results from groundwater characterization indicated a concentration of TSS of 5004 mg/L, hardness of 4,450 mg/L, and alkalinity of 700 mg/L, where salt crystals (NaCl) were observed in the dried TSS. The use of the MNP and MCH on the GW treatment with the different parameters

(agitation, dosage, treatment cycles, and nanoparticle) showed removal of all the parameters measured (alkanility, hardness and TSS) for all the variations made. As it can be seen in Table 1, the samples with higher alkalinity and hardness removal capacity were those belonging to pH 6 and pH 8 respectively. Also, there was a weight increase in the recovered nanoparticles and a weight decrease in TSS, confirming the capture of pollutants in groundwater by the nanoparticles.

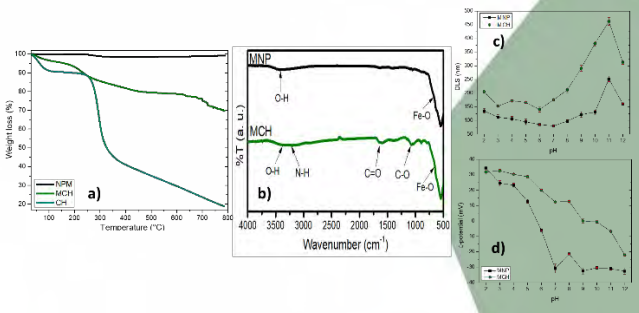


Figure 1. a) TGA of MNP, MCH and chitosan (CH). b) FT-IR c) DLS and d) Z-Pot., of MNP and MCH.

Table 1. Results of GW water treatment

Sample	pH	Alkalinity removal	Hardness removal	Nanoparticles recoverd after treatment	TSS removal
NPM-2T-C30	6	71.43%	7.87%	84%	11.50%
	7	28.57%	10.11%	102%	24.06%
	8	35.71%	15.73%	258%	24.63%
MCH-C30R	6	64.29%	6.74%	73%	18.92%
	7	21.43%	6.74%	93%	19.49%
	8	7.14%	8.99%	116%	24.06%
MCH-2T-C30	6	78.57%	7.87%	53%	12.64%
	7	28.57%	7.87%	80%	12.07%
	8	35.71%	14.61%	271%	5.22%

Conclusions

We demosntrated the correct modification of MNP with chitosan via chemical co-precipation.

Both nanoparticles (MNP and MCH) demonstrated their capacity as Ca^{+2} and Mg^{+2} captors with a certain degree of an alkalinity and hardness removal.

The optimal use parameters were: for high alkalinity removal, MCH-2T-C30-pH 6 (78.57%) because used less dosage and had high transmittance value; for high removal of hardness NPM-2T-C30-pH 8 (15.73%) due to smaller particle diameters and high removal of TSS (24.632%).

References

1. Comisión Nacional del Agua. México. **2018**, 55.
2. Unsoy, G.; Yalcin, S.; Khodadust, R.; Gunduz, G.; Gunduz, U. *Nanopart. Res.* **2012**, *14* (11).
3. Santiago, E., Pina-Luis, G., Martinez-Quiroz, M., Perez-Landeros, O., Rosas-González, N., Valdez-Salas, B., Oropeza-Guzman, M. T. *Adv. Sustainable Syst*. **2021**, *5*, 2000236
4. Soares, P. I. P.; Machado, D.; Laia, C.; Pereira, L. C. J.; Coutinho, J. T.; Ferreira, I. M. M.; Novo, C. M. M.; Borges, J. P. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *149*, 382–390.
5. Yazid, N. A.; Joon, Y. C. *AIP Publishing,* 2019.
6. Zhu, Q.; Tao, F.; Pan, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (11), 3141–3146.

Rice husk Var. "Morelos A-2010" as an eco-friendly alternative for the waste management converting them cellulose and nanocellulose

Ricardo Hernández Pérez [(1) *], Alfredo Olarte Paredes[2], René Salgado Delgado[2], Areli Marlen Salgado Delgado[2]

[1*] *Researcher /Postdoctoral Academic stay for Mexico. National Technological of Mexico. Technology Institute of Zacatepec (ITZ). Road. No. 27, Col. Center. Zacatepec, Morelos. Mex. C.P 62780. Email:* santaclara57@yahoo.es.

[2] *Professors/ Researcher National Technological of Mexico. Technology Institute of Zacatepec (ITZ). Road. No. 27, Col. Center. Zacatepec, Morelos. Mex. C.P*

Abstract: The lack of environmental awareness of agricultural producers is one of the challenges facing the problem of agro-industrial waste, coupled with few resources allocated to the development of new technologies and poor government policies for the management of such waste. O**bjective.** obtaining and characterization of cellulose and nanocellulose from agro-industrial residues of rice (*Oryza sativa* L.) Var. "Morelos A-2010", in Morelos state. **Method.** Included analysis of husk samples, three replicas, ground and sieved, which were processed by alkaline extraction (NaOH) 5 %, bleaching sodium hypochlorite 1%, followed by a hydrochloric acid pre-treatment (HCl) 0.65%. After drying, cellulose was subjected to acid hydrolysis with (H_2SO_4) at 64% and then a sonication process, washings to low centrifugation and final drying. Finally, products were characterized by (FTIR), (DSC) and, (SEM). **Results**. Showed potential yields of 29 to 41 % cellulose and a purity similar to the commercial standard of crystalline cellulose, which evidenced the possibility of using this agro-industrial by- product of Var rice. "Morelos A-2010" as a source for obtaining nanocellulose in the region.

***Keywords*:** cellulose, acid hydrolysis, agro-industrial waste, *Oryza sativa* L, nanocellulose

Introduction

According to FAO [11], there is a global annual rice production of 741 million tons and this generates approximately 148 million tons of husk, representing 20% of the weight of the grain [8]. The state of Morelos, is among the seven largest rice producers in Mexico, with more than [13], thousand tons in 2017 [41]. Being recognized especially the central region, for the quality of its rice, which has a greater approximate length of 10.8 mm, approximate width of 3.0 mm, approximate thickness of 2.0 mm and greater than 36 g of weight in a thousand seeds at 14% humidity. On the other hand, part this grain has a predominant colour of the pericarp, clear and odorless cream, as well as high milling and culinary quality, combined with a great adaptability to the conditions Morelos territory. Such attributes have allowed the rice varieties Morelos A92, Morelos A98 and Morelos 2010, concentrated in the mills of Cuautla, Jojutla and Puente de Ixtla in Morelos, to be the only rice grown, harvested and packaged, included in the Precisely one of the agricultural wastes, which is available in rice paddies is rice husk, waste industries originated from rice threshing [23]. The harvesting and disposal of rice husk is difficult and generally under a sustainable agriculture, small producers prefer its dispersal in the field next to the straw, or simply burn it as an energy source. This practice, together with other intensive agricultural actions, such as livestock breeding and the use of fertilizers, emit the highest percentage of CH_4 from anthropogenic activities [31]. Cellulose is presented together with hemicelluloses, lignin, pectin and wax, in the cell wall natural vegetable. Currently, cellulosic agricultural waste materials that are sustainable, green and environmentally friendly [24], have been extensively developed for

nanocellulose extraction [44-28]. This nanoparticle has been obtained from various sources, from wood fibers, to agro-industrial waste [40-12], as well as from the rice husk itself [23-36]. Several processes have been used to extract highly purified nanofibers from cellulosic materials. The aim of this work was the obtaining and characterization of cellulose from the husk rice (*Oryza sativa* L.), Var. "Morelos A-2010", using alkaline treatments, bleach, acid pre-treatment with HCL and finally an acid hydrolysis for nanocellulose synthesis and ultrasonic treatment.

Results and discussion

In the Figure 1, the sequence of the phases of the process and at the end the extraction of cellulose fibers dried, ready to start acid hydrolysis, is shown. In the Petri dish at the end, you can clearly see the cellulose and its indicative white color, that the non-cellulosic components were remove as described some authors [3]. In addition to this, an average cellulose yield between 29 - 41 % was obtained.

Fig.1

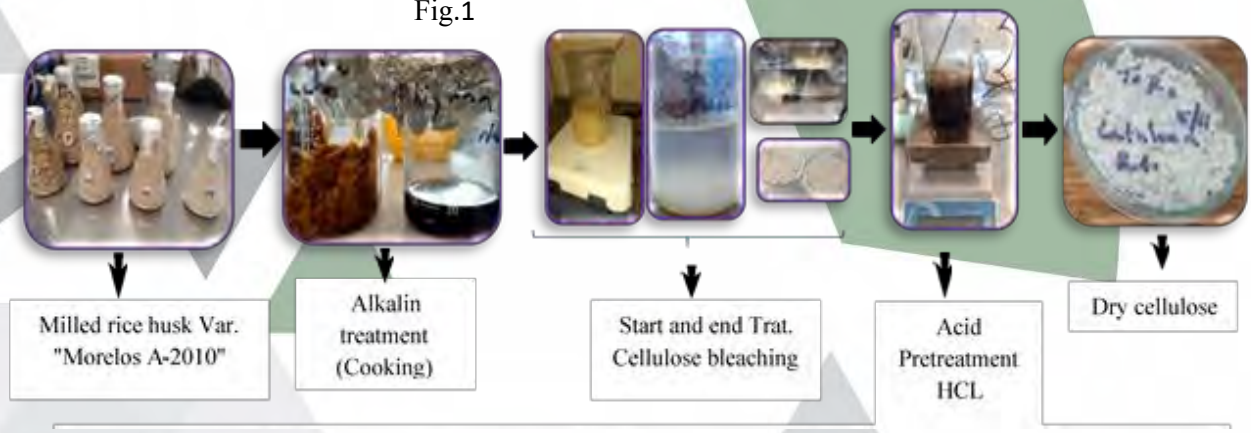
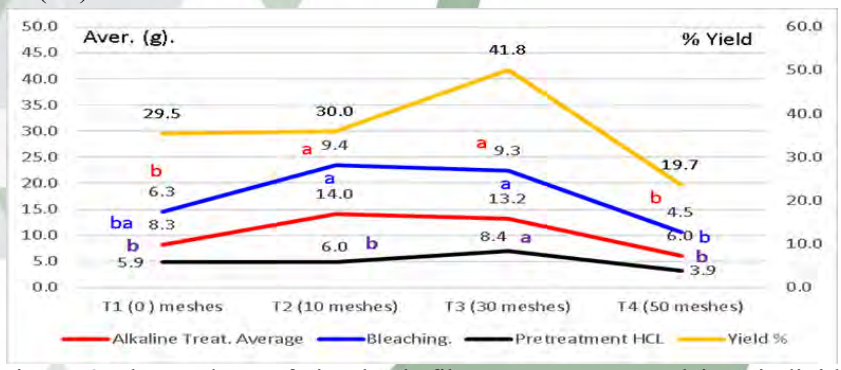


Figure 2 compares the yield obtained from cellulose in the different treatments, where it is observed that the size of the grain after grind rice husk, favors the gain of cellulose, both for the Treatment (T2) and (T3) with particle size 10 and 30 meshes respectively, which differ from the others in the three phases of the process. This was not achieved when working with a very coarse grain as (T1) or very fine as in (T4) 50 meshes.

Fig.2



As shown in Figure 3, the packets of rice husk fibers were separated into individual fibers and reduced their diameter considerably. This decrease is due to the treatments that made it possible to remove the non-cellulosic components of the rice husk, the elimination of these components allows the fibres to separate individually, by the separation of the primary cellular wall from the fibres, eliminating fundamentally the hemicellulose and lignin, which agrees with several authors when applying the alkaline treatment with NaOH and then the acid pretreatment with HCL [28-29].

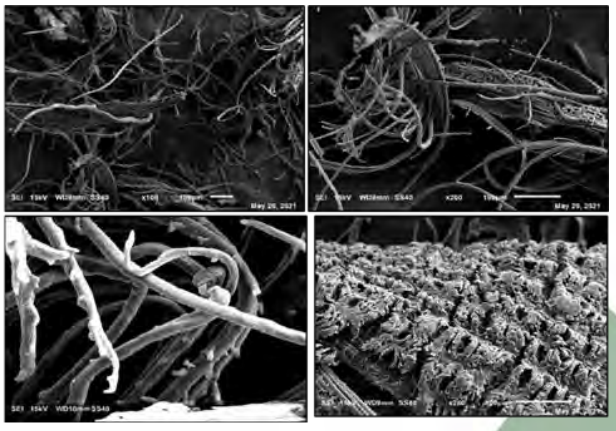


Fig. 3

Agreeing with some authors claim that the inner epidermis of the rice husk has a smooth surface, while the outer surface of the rice husk is very rough and presents striated structures arranged in linear ridges, which are punctuated with prominent domes [23].

Fig. 5

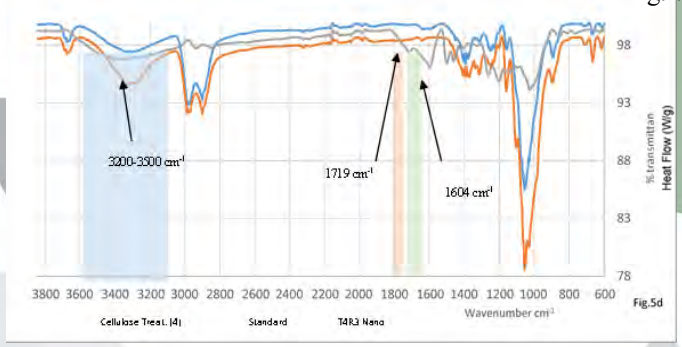
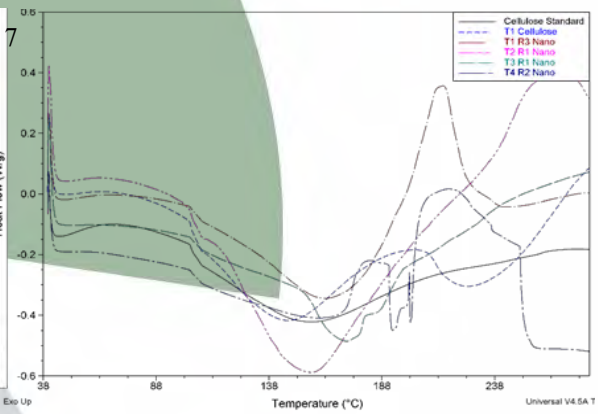
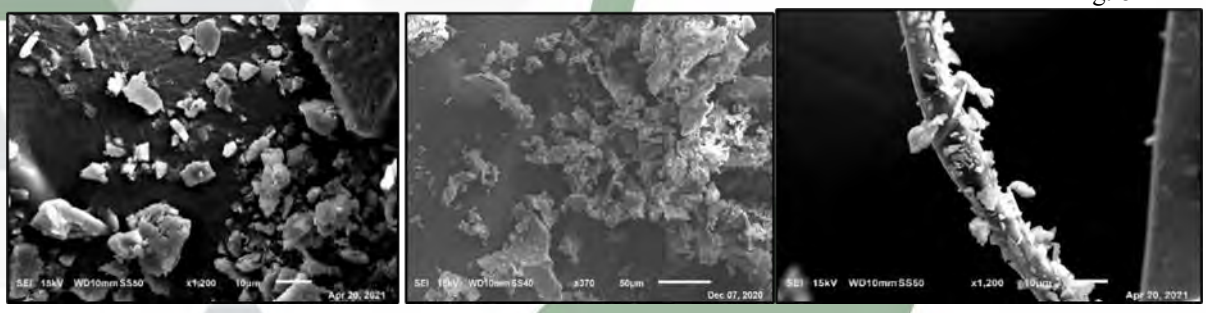


Fig. 7



In all the graphs above (Figure. 5d) a spectrum of the treatment similar to the cellulose that gave rise to it is shown. In the figures the broadband in the region of 3500–3100 cm^{-1}, which indicates the stretch vibration of the OH groups in cellulose molecules. This increase can be attributed to a greater number of OH groups exposed by the treatment in obtaining the nanocellulose [56]. It can be corroborated that from 1600-1632 cm^{-1} the push-ups of the OH groups of adsorbed water (hydrogen bonds) and the vibrations in the peaks of 1719-1732 cm^{-1} that corresponds to the stretching of C=O attributed to the hemicellulose formed in the chemical treatment process are presented as indicated [51].

Fig. 8



As shown in Figure 7, the energy consumption properties of the CNC and its precursors during pyrolysis, measured in DSC between ranges of 38 to 298 °C, are reflected, where a

ESTUDIO TEÓRICO DE PARÁMETROS DE REACTIVIDAD DE MOLÉCULAS TIPO TOCOFEROL, ESTEROISÓMERO S.

Gabriela Enriqueta Mendoza Luna[1], María Inés Nicolás Vázquez[1], Edgar Gerardo De Paz Loza[1], Maricarmen Hernández Rodríguez[2], Joel Omar Martínez[3]. [1]Departamento de Ciencias Químicas, Campo 1, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740, Estado de México, México. [2]Laboratorio de Cultivo Celular, Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n, Ciudad de México, México. [3]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78210, México
gabriela.enriqueta.mendoza@gmail.com

Resumen
La molécula α -tocoferol es un nutriente liposoluble presente en muchos alimentos. En el cuerpo, actúa como antioxidante. En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis de propiedades como energía de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, dureza y orbitales frontera (HOMO y LUMO) de tres moléculas tipo tocoferol estereoisómero *S*; con el fin de analizar la reactividad. Utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad, B3LYP, y con el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p), mediante el empleo de programas de química especializado. De acuerdo al análisis de los parámetros analizados, la molécula MF-C, es la más reactiva. Agradecimientos: LANCAD-UNAM-DGTIC-400 y PAPIIT-IN212421.

Palabras clave: Tocoferol, estereoisómero *S*, Orbital molecular HOMO-LUMO, parámetros-DFT.

Introducción

El desarrollo de programas especializados en química computacional aporta gran cantidad de información respecto a la relación estructura-propiedades de las moléculas, ya que permite conocer, incluso antes de sus síntesis, características de las que depende las propiedades electrónicas, tales como la brecha energética o GAP entre el orbital HOMO y el orbital LUMO. Así, como aquellas propiedades que permiten indicar la reactividad de una molécula, como son dureza, electronegatividad, potencial de ionización, afinidad electrónica y electrofilicidad en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). El objetivo de este trabajo es analizar la reactividad global de tres moléculas tipo tocoferol, considerando la configuración *S*, Figura 1, en el formalismo TFD.

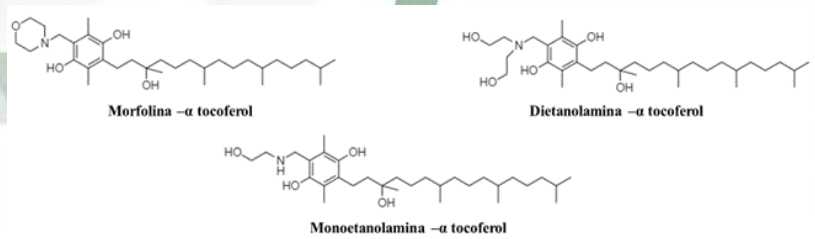


Figura 1. Estructura de moléculas tipo tocoferol.

Metodología

En una primera etapa, las moléculas fueron construidas con la ayuda del programa Spartan06 para Windows. Así, un análisis conformacional a nivel de mecánica molecular se llevó a cabo. Algunos confórmero, para cada uno de los tres sistema químicos, se eligieron para ser optimizados con la teoría de Funcionales de la Densidad, B3LYP, y con el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p), mediante el empleo del programa Gaussian16; para determinar los confórmeros más estables de cada sistema químico. Tras haber seleccionado el confórmero de máxima estabilidad para cada molécula se determinaron propiedades de reactividad como potencial de ionización (IP), afinidad electrónica (AE), dureza (η), potencial químico (μ), electronegatividad (χ) y electrofilicidad. Además, se determinaron energías de orbitales HOMO y LUMO y energía GAP (E_{LUMO} - E_{HOMO}).

Resultados y discusión

Si una molécula presenta una mayor energía en el orbital HOMO, mayor será la tendencia a donar electrones; por otra parte, si presenta menor energía del orbital LUMO, mayor será la tendencia a aceptar electrones.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para las energías de orbitales frontera y su diferencia, donde el confórmero MF-C muestra la mayor energía para HOMO (-5.072 eV), por lo tanto, es el sistema químico que muestra mayor tendencia a donar electrones mientras, que el sistema químico DE-H muestra el menor valor (-5.212 eV). Adicionalmente, el confórmero DE-H presenta una menor energía en el orbital LUMO (-0.579 eV), mientras que ME-A se observa el mayor valor reportado para esta energía (-0.557 eV). Es importante señalar que los átomos que contribuyen al HOMO (Figura 2), son los que se encuentran en el anillo hidroquinónico; mientras que el LUMO participa principalmente en los átomos de oxígeno.

La diferencia energética entre LUMO-HOMO, da como resultado el GAP. Esta diferencia es similar entre los tres sistemas químicos, sin embargo, la menor diferencia se muestra en el confórmero MF-C, siendo este el sistema más reactivo y DE-H la más estable.

Lo previamente expuesto, concuerda con las propiedades calculadas en la Tabla 1. Donde el dato de potencial de ionización para MF-C, muestra que tiene mayor facilidad de donar electrones. Así, también puede aceptar electrones, a diferencia de la molécula DE-H; comportamiento inverso. Con respecto a la dureza, este dato indica que la molécula más resistente a sufrir un cambio es DE-H, por lo tanto, más estable. La electronegatividad, rigen la transferencia electrónica. Los e- fluyen de regiones de baja electronegatividad a regiones de alta electronegatividad. Mayor tendencia para aceptar e-, lo muestra DE-H. La Electrofilicidad mide la estabilización energética cuando el sistema

adquiere una carga eléctrica adicional (del entorno), MF-C muestra la menor estabilización al recibir carga (0.059 eV).

Mfmff acepta electrones, IP mas pequeño puede donar un electron

	Neutro	Positivo	Negativo	IP	AE	η	μ	χ	ω	HOMO	LUMO	GAP
DE-H	-1725.64	-1725.39	-1725.64	6.84	-0.02	3.43	-3.41	3.41	0.062	-5.212	-0.579	4.63
ME-A	-1571.76	-1571.51	-1571.76	6.79	-0.06	3.42	-3.36	3.36	0.061	-5.123	-0.557	4.57
MF-C	-1649.18	-1648.93	-1649.18	6.72	-0.10	3.41	-3.31	3.31	0.059	-5.072	-0.571	4.50

Tabla 1: Parámetros de reactividad y energía de orbitales HOMO, LUMO y GAP (E_{LUMO} - E_{HOMO}) en eV, de moléculas tipo tocoferol.

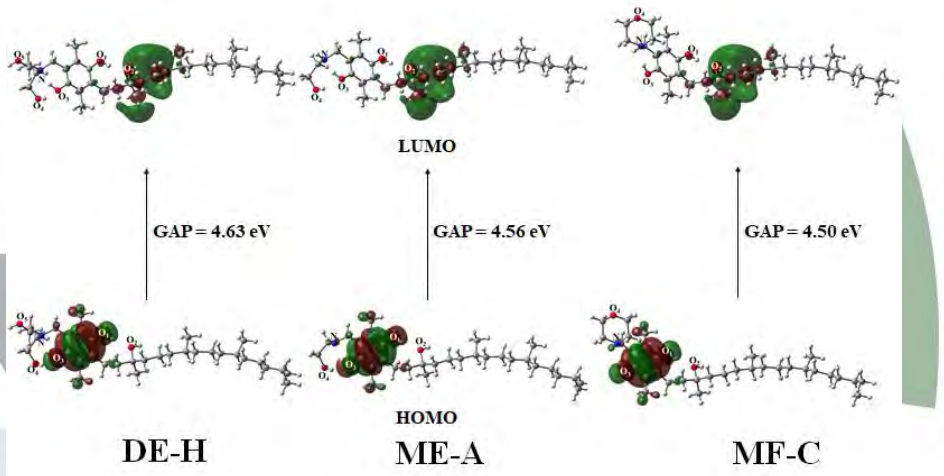


Imagen 2: Mapa de orbitales moleculares de moléculas tipo tocoferol.

Conclusiones

Mediante el empleo del nivel de teoría, TFD, la optimización de los confórmeros, la determinación de energías de orbitales frontera y propiedades de reactividad fueron posibles calcularlas. De acuerdo a estas propiedades, el confórmero DE-H presentó una estructura más estable y esto se ve reflejado en el cálculo de energías positiva, negativa, neutra y las propiedades de reactividad. De acuerdo al GAP, el confórmero más reactivo fue el MF-C debido a que la diferencia energética entre los orbitales frontera, es menor que los otros confórmeros reportados.

Referencias

1. Emerson, O. H., Emerson, G. A., Mohammad, A., Evans, H. M. "The chemisty of vitamin E: Tocopherols from various sources"; Journal of Biological Chemistry, 122(1), (1937), p.p 99-107.
2. Evans, H. M.; Emerson, O. H., Emerson, G. A. "The isolation from wheat germ oil of an alcohol, α-tocopherol, having the properties of vitamin E"; Journal of Biological Chemistry, 113(1), (1936), p.p 319-332.
3. Fernholz, E. "On the Constitution of α-Tocopherol"; Journal of the American Chemical Society, 60(3), (1938), p.p 700-705.
4. Garafalo, A. "Housing electrons: Reating quantum numbers, energy levels, and electron configurations", Hartford, USA; Journal of Chemical Education, (1997).
5. Márquez, M. "Aspectos básicos y determinación de las vitaminas antioxidantes E y A", E. Invest. clín [online], vol.43, n.3, pp. 191-204. ISSN 0535-5133, (2002).
6. Sola, M. "Principios fundamentales de reactividad química basados en la estructura electrónica de las moléculas", Anales de la Real Sociedad Española de Química, Segunda época: Octubre-Diciembre (2001) p.p. 12-18.

ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA, A NIVEL TEÓRICO, PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ALGUNOS ENLACES DE LOS ESTEREOISÓMEROS R/S DE MOLÉCULAS TIPO-TOCOFEROL.

Edgar Gerardo De Paz Loza[1], María Inés Nicolás Vázquez[2], Gabriela Enriqueta Mendoza Luna[3], Maricarmen Hernández Rodríguez[4], Joel Omar Martínez[5].

[1]*Departamento de Ciencias Químicas, Campo 1, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740, Estado de México, México.*

[2]*Laboratorio de Cultivo Celular, Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n, Ciudad de México, México.*

[3]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78210, México*

edgargerardodepazloza@gmail.com

Resumen: La técnica de espectrofotometría infraroja (IR) fue empleada para la identificación de frecuencias que muestran algunos enlaces de ciertos confórmeros de moléculas tipo α-tocoferol, particularmente estereoisómeros *R* o *S*. La determinación de frecuencias a nivel teórico permitió identificar a que enlace correspondía de aquellos grupos funcionales similares en las moléculas. Se verificaron que las frecuencias en confórmero que muestran puentes de hidrógeno, son ligeramente diferentes a aquellos confórmeros que no mostraron puentes de hidrógeno. Agradecimientos: LANCAD-UNAM-DGTIC-400 y PAPIIT-IN212421.

Palabras clave: Espectrofotometría Infrarrojo, tipo-tocoferol, estereoisómeros *R*/*S*, Química cuántica, DFT/B3LYP.

Introducción

La espectrofotometría infrarroja (IR) se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. Esta absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra mostrándose como frecuencia de enlace o intensidades, esta técnica es óptima para la identificación de moléculas. Utilizando herramientas de la química cuántica se pueden determinar este tipo de espectros.

Resultados y discusión

Después de un análisis conformacional a nivel de mecánica molecular, varios confórmeros con y sin puente de hidrógeno fueron analizados a nivel de mecánica cuántica. Fueron elegidos aquellos de mínima energía para cada sistema químico. En la Figura 1, inciso b), se muestra el espectro para la molécula DE-YY (Dietanolamina-α tocoferol, DE); esta molécula forma puentes de hidrógeno. Las bandas características son: 3438.0 cm^{-1} asignada a las vibraciones de tensión O_1-H_1 de los grupos alcohol cuyo rango es de 3200-3800 cm^{-1}. La vibración de tensión C=C en aproximadamente 1601.7 cm^{-1}, dichas señales corroboran la presencia de un sistema aromático, el cual se encuentra en un rango de 1590-1610 cm^{-1}. Adicionalmente, en aproximadamente 1606.9 cm^{-1} se presenta la banda de tensión del enlace C-O de la función éter y el enlace C-O del alcohol. Otra señal importante se observa en 1191.3 cm^{-1}, debida a la vibración de tensión C-N, el rango reportado es de 1100-1242 cm^{-1}. Resultados espectroscópicos similares se obtuvieron para las moléculas monoetanolamina y morfolina tocoferol. Comparando los datos de frecuencia obtenidos en las

estructuras que forman puentes y las que no, las estructuras que tienen valores más altos de frecuencia son las que no forman puentes de hidrogeno con un rango de 50 a 500 cm^{-1} mayor. Con respecto a las moléculas *R* y *S*, que forman puentes de hidrógeno, las que presenta valores más altos de frecuencia son las moléculas *S* con un rango de 50 a 100 cm^{-1}, ver Tabla 1.

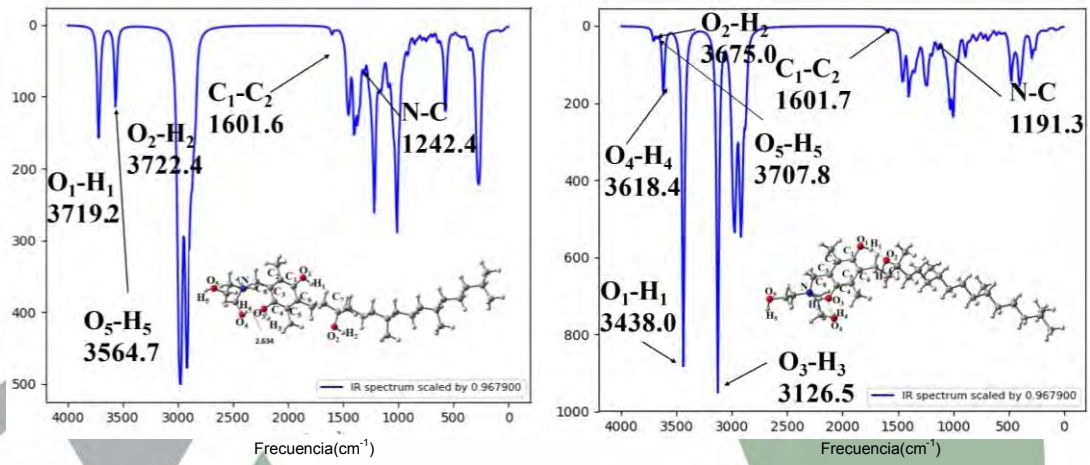


Figura 1. **a)** Molécula DE-OHO-CSP **b)** Molécula DE-YY

Tabla 1. Datos de IR para moléculas Dietanolamina-α tocoferol (DE), Monoetanolamina-tocoferol (ME) y Morfolina-α tocoferol (MF).

R									
Con puente de hidrógeno (pH)					**Sin pH**				
Molécula	**Enlace**	**Frecuencia**	**Frecuencia corregida**	**Intensidad**	**Molécula**	**Enlace**	**Frecuencia**	**Frecuencia corregida**	**Intensidad**
DE-YY	O_1-H_1	3552.1	3438.0	883.899	**DE-OHO-CSP**	O_1-H_1	3845.9	3719.2	82.96
	O_2-H_2	3796.9	3675.0	17.343		O_2-H_2	3832.0	3722.4	18.594
	N-C	1230.8	1191.3	33.147		N-C	1287.7	1242.4	27.084
	C_1-C_2	1654.9	1601.7	9.362		C_1-C_2	1654.8	1601.6	10.178
ME-YY	O_2-H_2	3797.0	3675.1	17.692	**ME-SP**	O_2-H_2	3831.5	3708.5	18.176
	O_1-H_1	3556.2	3442.1	850.407		O_1-H_1	3847.5	3724.0	48.571
	N-C	1259.5	1219.1	16.999		N-C	1291.4	1249.9	8.427
	C_1-C_2	1652.4	1599.4	11.488		C_1-C_2	1653.8	1600.7	8.985
MF-S06-79A	O_2-H_2	3798.1	3676.2	16.195	**MF-S06-12**	O_2-H_2	3832.1	3707.1	18.659
	O_1-H_1	3561.2	3446.9	863.113		O_1-H_1	3846.0	3720.6	63.677
	N-C	1156.0	1118.9	4.276		N-C	1273.2	1231.7	74.962
	C_1-C_2	1648.9	1595.9	15.452		C_1.C_2	1613.9	1562.0	0.555
S									
S-DE-S06-35A	O_2-H_2	3840.2	3715.0	25.384					
	O_1-H_1	3642.8	3524.0	845.194					
	N-C	1232.8	1192.6	28.122					

	C_1-C_2	1658.6	1604.5	12.017
S-ME-SP-CL	O_2-H_2	3840.2	3716.9	24.852
	O_1-H_1	3648.8	3531.7	790.253
	N-C	1220.0	1180.8	21.901
	C_1-C_2	1657.1	1603.9	14.324
S-MF-06-572	O_2-H_2	3840.4	3717.1	24.955
	O_1-H_1	3650.8	3533.6	776.644
	N-C	1156.2	1119.0	5.342
	C_1-C_2	1652.6	1599.5	17.761

Materiales y métodos

Tres moléculas tipo tocoferol, Dietanolamina-α tocoferol (DE), Monoetanolamina-tocoferol (ME) y Morfolina-α tocoferol (MF) fueron modeladas empleando programas especializados. En una primera etapa se utilizó el programa Spartan06 para llevar un análisis conformacional con el campo de fuerzas MMFF (Merck Molecular Force Field). Fueron elegidos 35 confórmeros que mostraban y no puentes de hidrógeno de los estereoisómeros *R*/*S*; para ser optimizados con el programa Gaussian. Fue empleado el nivel de teoría, Teoría de Funcionales de la Densidad, B3LYP, y con el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p); para verificar aquellos confórmeros de máxima estabilidad. Posteriormente, a estas moléculas se les determinó el espectro infrarrojo para corroborar e identificar los enlaces caracteristicos de estas moléculas. Las frecuencias vibracionales fueron corregidas con el factor de correción de acuerdo al funcional y conjunto de funciones base, 0.9679.

Conclusiones

La frecuencia mas altas son mostradas para las moléculas que no forman el puente de hidrógeno. Para corroborar si el funcional elegido fue el correcto, es necesario contar con los datos experimentales para verificar una correlación, ya que las determinaciones teóricas se realizaron en fase gas. El dato de frecuencia para el enlace C=C es similar en todos los confórmeros con y sin puentes de los estereoisómero R/S; posiblemente, ya que su posición en la cadena hace que no interactue por completo con el resto de los átomos.

Referencias

1. Badenhoop, J. K. (1999) “Natural steric analysis of internal rotation barriers”; International Journal of Quantum Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.
2. Cuevas, G. (2003) “Introducción a la química computacional” México, D.F; Fondo de Cultura Económica.
3. Desiraju, G. R. (1999) “The Weak Hydrogen Bond: in structural chemistry and biology”. OXFORD University press, 11-115.
4. Emerson, O. H., Emerson, G. A., Mohammad, A& Evans, H. M. (1937). “The chemisty of vitamin E: Tocopherols from various sources”; Journal of Biological Chemistry, 122(1), 99-107.
5. Evans, H. M.; Emerson, O. H & Emerson, G. A. (1936). “The isolation from wheat germ oil of an alcohol, α-tocopherol, having the properties of vitamin E”; Journal of Biological Chemistry, 113(1), 319-332.
6. M. Karabacak, Spectrochim. Acta A. (2008), 70, 664-673.J.

STUDY OF Fe-Sn-Ag TRIMETALLIC NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY A GREEN CHEMISTRY METHOD

Aguirre-Camacho, Jonatán J. [(1)]; Espinoza-Gómez, Heriberto [(2)*]; Z. Flores-López, Lucía [(1)*]; Alonso-Núñez, Gabriel [(3)].

[(1)]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/ Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Mesa de Otay, C. P. 22500, Tijuana, B. C., México. Email: lzflores@tectijuana.edu.mx

[(2)] Universidad Autónoma de Baja California/Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Calz. Universidad 14418, P. Industrial Internacional, C.P. 22390 Tijuana, B.C. México. Email: hespinoza@uabc.edu.mx

[(3)]Universidad Nacional Autónoma de México/Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B. C. 22860, México.

Abstract: In this research work we present a novel co-precipitation green synthesis method, of magnetite nanoparticles doped with tin and silver (Fe_3O_4NPs@Sn-Ag), using a natural aqueous extract of grounded *Crocus sativus* (ExCs), as a stabilizing agent. Fe_3O_4NPs were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electron microscopy-dispersive energy spectroscopy (FE-SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM-EDS). TEM analysis showed that Fe_3O_4NPs@Sn-Ag/ExCs have a spherical morphology and an average size of 13 nm. A crystallographic study was carried out on the Fe_3O_4NPs, which showed a proportionality between the full width at half maximum (FWHM) XRD peaks and the size of the crystals, thus, the d_{hkl} spacing.

Keywords: *Crocus sativus*, Green chemistry, trimetallic nanoparticles, magnetite.

Introduction

Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4NPs) have been studied due to their magnetic, catalytic and biocompatibility properties; i.e., have been used as drug carriers,[1] contrast agents in magnetic resonance imaging,[2] for adsorption of heavy metals and in degradation of dyes in aqueous solutions[3].

Green chemistry involves the use of reagents and chemical processes development, which reduce or eliminate the hazardous substances generation during the design, synthesis and application of chemicals; with the aim of minimizing adverse effects on human well-being and the environment.[4]

The use of plant extracts for nanoparticles (NPs) synthesis allows metal ions reduction, through the antioxidant effect of organic compounds present in these natural species. In addition, plant extracts can act as reducing agents, stabilizing agents or both.[5]

Crocus sativus (*C. sativus*), commonly known as saffron, is a perennial stemless herb and comprises the dried red stigma. Thus, a natural extract of *C. sativus* can be an excellent candidate as a

stabilizing agent, due to the organic compounds it possesses, among which are crocin, picrocrocin and safranal.[6]

In this research study, we report for the first time the green synthesis method for Fe_3O_4NPs based on iron reduction, using an extract of *C. sativus* as a stabilizing agent. Fe_3O_4NPs were doped with tin, metal bonding between magnetite and silver, so that the nanostructured system can present antimicrobial activity on the nanoparticle surface. Also, a crystallographic study was carried out on the Fe_3O_4NPs.

Materials and methods

The Fe_3O_4NPs synthesis was carried out by a co-precipitation green chemical method, using two metal iron precursors ($FeCl_3$ and $FeCl_2$), two metal precursors for doping ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ and $AgNO_3$), and a natural aqueous extract of grounded *C. sativus* (ExCs) as stabilizing agent.

Results and discussion

The green synthesized Fe_3O_4NPs were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electron microscopy-dispersive energy spectroscopy (FE-SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM-EDS).

FT-IR analysis was used to find out the functional groups of the characteristic compounds of *C. sativus* that contributed to stabilizing the NPs and preventing their growth. Additionally, the FT-IR results show the characteristic peaks of Fe-O (550-650 cm^{-1}) and Sn-O (900-1000 cm^{-1}). The FE-SEM characterization of Fe_3O_4NPs/ExCs showed a spherical morphology with an average diameter of 9 nm; furthermore, the EDS resulted in the expected percentage of iron and oxygen, thus confirming their formation. TEM-EDS analysis showed that Fe_3O_4NPs@Sn-Ag/ExCs have a spherical morphology and an average size of 13 nm (Figure 1).

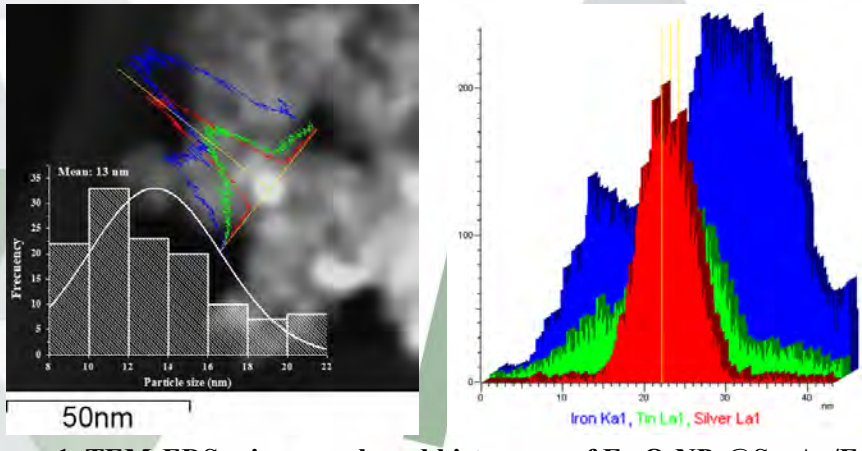


Figure 1. TEM-EDS micrograph and histogram of Fe_3O_4NPs@Sn-Ag/ExCs.

Moreover, XRD patterns showed that the material obtained is a nanocomposite of Fe_3O_4, successfully doped with Sn-Ag (Figure 2). In addition, the peaks intensity corresponding to each metal on Fe_3O_4NPs/ExCs and Fe_3O_4NPs-Sn/ExCs was contrasted. The increase in peak intensity and the reduction in peak width, was attributed to the Fe_3O_4NPs doping with Sn, due to Sn^{2+} replacement on the Fe^{2+} place of the Fe_3O_4 crystalline structure.

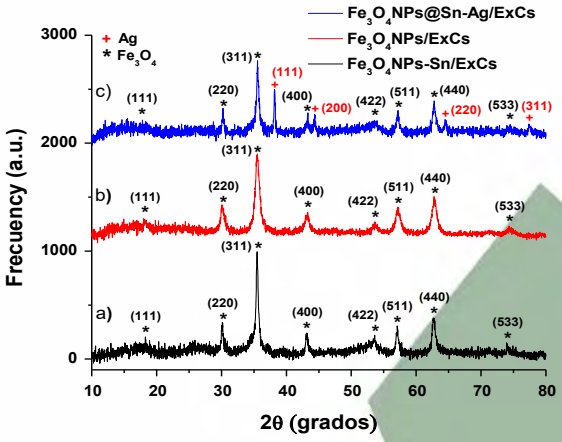


Figure 2. XRD patterns of a) Fe_3O_4NPs-Sn/ExCs, b) Fe_3O_4NPs/ExCs and c) Fe_3O_4NPs@Sn-Ag/ExCs.

Conclusions

The Fe-Sn-Ag trimetallic NPs synthesis by a novel method of green chemical co-precipitation was successful, using for the first time a natural extract of *C. sativus*, as stabilizing agent. It was found that the variation of ExCs concentration, mainly influences the chemical stability and agglomeration of the NPs; while, the variation of the Fe-Sn-Ag metals concentration influences on the size of NPs.

References

1. Dobson, J. *Drug Dev. Res.* **2006**, *67*, 55–60.
2. Corot, C.; Robert, P.; Idee, J.; Port, M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2006**, *58*, 1471–1504.
3. Robles Ardila, D. P.; Rodríguez Pardo, N.; Pataquiva-Mateus, A. *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* **2019**, *27*, 431-442.
4. Doria Serrano, M. *Educ. Quím.* **2009**, *20*, 412-420.
5. Manquián-Cerda, K.; Cruces, E.; Rubio, M. A.; Reyes, C.; Arancibia-Miranda, N. *Ecotox. Environ. Safe* **2017**, *145*, 69-77.
6. Khazdair, M. R.; Boskabady, M. H.; Hosseini, M.; Rezaee, R.; Tsatsakis, A. M. *Avicenna J. Phytomed.* **2015**, *5*, 376-391.

GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PALLADIUM NANOPARTICLES WITH A NATURAL EXTRACT OF *ANNONA MURICATA*.

Villarreal-Castellanos, Naomi I. [(1)]; Z. Flores-López, Lucía [(1)*]; Espinoza-Gómez, Heriberto [(2)*].

[(1)]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/ Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Mesa de Otay, C. P. 22500, Tijuana, B. C., México. Email: lzflores@tectijuana.edu.mx

[(2)] Universidad Autónoma de Baja California/Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Calz. Universidad 14418, P. Industrial Internacional, C.P. 22390 Tijuana, B.C. México. Email: hespinoza@uabc.edu.mx

Abstract: Currently palladium nanoparticles (PdNPs) are playing an important role in various areas; since they are applied as catalysts, drug carriers, sensors, etc. In this research project, the green synthesis of PdNPs using natural aqueous extracts of various components of *Annona muricata* plant (AmEx), as a reducing-stabilizing agent, is reported for the first time. The formation of the PdNPs were demonstrated by UV-Vis and theoretical calculations of Mie coefficients and the gap band were performed, to predict its morphology, size and equivalent energy. The green PdNPs were successfully synthesized for a future catalytic application.

Keywords: Green synthesis, palladium nanoparticles, *Annona muricata*, AmEx.

Introduction

Palladium nanoparticles (PdNPs) plays an important role today, as they are used in various industrial applications such as: catalysts, drug carriers, sensors, among others.[1]

The application of biological methods, together with the use of green chemistry for the synthesis of PdNPs, uses microorganisms or plants.[2] However, the use of plant extracts for the obtention of PdNPs, has lower cost of synthesis and does not require high energy consumption, compared to the use of microorganisms.[3] Plants and their chemical components have primary and secondary metabolites, which reduce the metallic precursor.[4]

In particular, *Annona muricata* L. (Am) is a highly consumable plant that has excellent bactericidal, antiparasitic, antiviral, antipyretic, anticonvulsant and even antihypertensive and anticancer properties. It is reported in bibliography that the Am possesses bioactive compounds; therefore, it turn out to be an excellent candidate as a reducing-stabilizing agent, for the green synthesis of PdNPs.[5]

In the present research work, a simple, efficient and environmentally friendly green chemistry method was developed; using the principles of green chemistry for the synthesis of the PdNPs. The synthesis of the PdNPs was carried out using the natural aqueous extract of various components of *A. muricata* (PdNPs/AmEx), acting as a reducing-stabilizing agent at the same time. Also, a theoretical calculations study of Mie coefficients and the gap band were performed.

Materials and methods.

Palladium (II) acetate $Pd[OAc)_2]$ (Sigma Aldrich 99%) was used. The AmEx was prepared with different parts of the Am plant, like dry leaves (L), dry roots (DR), fresh roots (FR), fresh pulp (FPu), fresh peel (FPe), dry peel (DP) or dry seed (S) of Am; and, it was performed by an infusion process. The green synthesis of PdNPs were performed by constant stirring at room temperature (RT) or 60 °C (60T) conditions, using an AmEx as reducing-stabilizing at the same time. The PdNPs/AmEx were characterized by an ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis) Cary 100 Conc Varian UV 1002 M151.

Results and discussion

In the present research work, PdNPs were synthesized by means of a green chemistry reduction method, using an AmEx for the first time, in RT and 60T conditions. The PdNPs/AmEx were characterized by UV-Vis. A study of theoretical calculations of Mie coefficients and gap band by Tauc method was performed to estimate morphology, size and energy transmission of the PdNPs/AmEx synthesized.

The characterization by UV-Vis of the PdNPs/AmEx resulted in a significant band of the wavelength at maximum absorbance, which corresponds to the characteristic surface plasmon resonance (SPR) reported for PdNPs, on its interval of 200 to 400 nm. The formation of the PdNPs was also demonstrated, due to the apparition of a brown coloration on the colloidal solution, which remained stable after two hours reaction. For example, the UV-Vis analysis of PdNPs/AmFPuEx 60T (Figure 1) presented an absorbance band with a wavelength of 258 nm, demonstrating its formation.

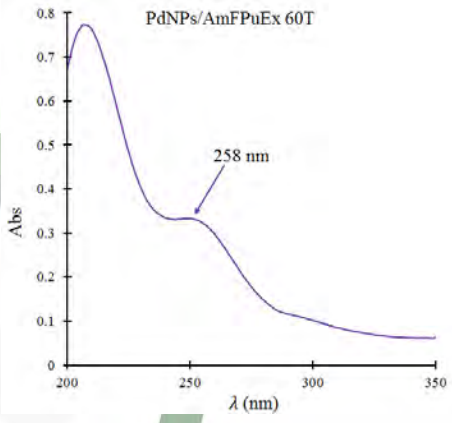


Figure 1. UV-Vis spectrum of PdNPS/AmFPuEx 60T.

The theoretical calculations study of Mie coefficients allowed to predict a spherical proximity morphology, which demonstrated that the PdNPs/AmLEx are the most spherical (0.77 proximity), and the most amorphous were PdNPs/AmDPEx RT (0.53 proximity). Moreover, the radius sizes of the PdNPs/AmEx were obtained in the interval of 14.94 to 21.84 nm. The study calculations of the gap band by the Tauc method, it was confirmed that the temperature of the synthesis of PdNPs/AmEx has an influence in their energy.

Conclusions

The PdNPs/AmEx were synthesized successfully by a green chemistry reduction method, using an AmEx of the different parts of the plant, as reducing-stabilizing agent, for the first time.

Moreover, the formation of the PdNPs/AmEx were demonstrated by UV-Vis, obtaining the characteristic band of the wavelength at maximum absorbance, in the interval of 249-364 nm.

The theoretical calculations of Mie coefficients, estimated that the PdNPs/AmEx have a spherical morphology proximity of 0.53 to 0.77, and radius sizes between 14.94 to 21.84 nm. In the calculations of the gap band by the Tauc method, it can be corroborated that the PdNPs have an energy of between 4.4 to 5.8 eV.

Finally, the PdNPs/AmEx can be used in a future, as an excellent candidates for catalysis reactions.

References

1. Tahir, K.; Nazir, S.; Li, B.; Ahmad, A.; Nasir, T.; Khan, A. U.; Shah, S. A. A.; Khan, Z. U. H.;Yasin, G.; Hameed, M. U. *J. Photochem. Photobiol. B* **2016**, *164*, 164-173.
2. Roopan, S. M.; Bharathi, A.; Kumar, R.; Khanna, V. G.; Prabhakarn, A. *Colloid Surface B* **2012**, *92*, 209-212.
3. Kalaiselvi, A.; Roopan, S. M.; Madhumitha, G.; Ramalingam, C.; Elango, G. *Spectrochim. Acta A* **2015**, *135*, 116–119.
4. Sharmila, G.; Fathima, M. F.; Haries, S.; Geetha, S.; Kumar, N. M.; Muthukumaran, C. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1138*, 35-40.
5. Coria-Téllez, A. V.; Montalvo-Gónzalez, E.; Yahia, E. M.; Obledo-Vázquez., E. N. *Arab. J. Chem.* **2018**, *11*, 662-691.

EFFECT OF THE PARAMETERS OF A PHOTOBIOLOGICAL ENGINEERING METHOD ON THE GREEN SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES

López-Nájera, Bryan [(1)]; Espinoza-Gómez, Heriberto [(2)*]; Z. Flores-López, Lucía [(1)*]; Alonso-Núñez, Gabriel [(3)].

[(1)] *Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/ Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Mesa de Otay, C. P. 22500, Tijuana, B. C., México. Email: lzflores@tectijuana.edu.mx*

[(2)] *Universidad Autónoma de Baja California/Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Calz. Universidad 14418, P. Industrial Internacional, C.P. 22390 Tijuana, B.C. México. Email: hespinoza@uabc.edu.mx*

[(3)] *Universidad Nacional Autónoma de México/Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B. C. 22860, México.*

Abstract: Recently, the development of viable synthesis of metallic nanoparticles (MNPs) with the desired morphologies and sizes has become an important focus of researchers. The MNPs that are synthesized through the use of plants have become non-toxic and environmentally friendly. In the present research work, a photobiological engineering method was developed with LED light of different colors (blue, green, yellow, red, white and sunlight) for the green synthesis of gold nanoparticles (AuNPs), using a natural aqueous extract of *Gardenia jasminoides* leaves (GjLEx), as a reducing-stabilizing agent for the first time. In addition, a study of the influence of LED light on morphology, size, polydispersity and thermodynamic of the synthesized AuNPs was carried out.

***Keywords*:** AuNPs, *Gardenia jasminoides*, LED, biosynthesis.

Introduction

Nanoparticles (NPs) of noble metals (such as silver, gold, palladium) stand out for their potential applications in catalysis, biomedical, solar cell and biological.[1] In particular, gold nanoparticles (AuNPs) have been considered one of the most important tools for nanomedicine, including biosensors, bioimaging, photothermal therapy, and teragnostics, due to its properties and biocompatibility.[2]

The AuNPs synthesized through a green chemistry method, have the advantage of using extracts of biological origin, such as plants, which are natural harmless materials. The phytochemicals (polyphenols, terpenoids) and biomolecules (proteins, amino acids, vitamins, polysaccharides) present on the natural plant extract used during the green synthesis, can reduce and stabilize the AuNPs.[3]

The green chemistry method can be compatible with a photochemical method. The photochemical method allows controlling the morphologies and size distribution of the synthesized AuNPs. An LED reactor can be used ideally with the photochemical method, since it allows light to be uniformly radiated to the entire solution during the synthesis, and its main advantage it presents is minimal energy consumption.[4]

In the present research work, a photobiological engineering method was developed with

LED light of different colors (blue, green, yellow, red, white and sunlight), for the green synthesis of AuNPs; using a natural aqueous extract of *Gardenia jasminoides* fresh leaves (GjLEx), as a reducing-stabilizing agent, for the first time. Also, a study of the influence of LED light on morphology, size, polydispersity and thermodynamic of the synthesized AuNPs was carried out.

Materials and methods

The LED reactor was manufactured by 3D printing, using "Monster" brand lighting system purchased commercially (DC 5V/ 0.5 and 2.5W/ 4.5W. The reactor has blue (450-500 nm), green (500-570 nm), yellow (570-590 nm), red (610-760 nm) and white LEDs.

The *G. jasminoides* plant was cultivated at the Tijuana Technological Institute, from where the leaves were used to prepare the GjLEx, for the synthesis of AuNPs. The green synthesis of AuNPs was carried out using the LED reactor, with different colors like blue, green, yellow, red, white and sunlight.

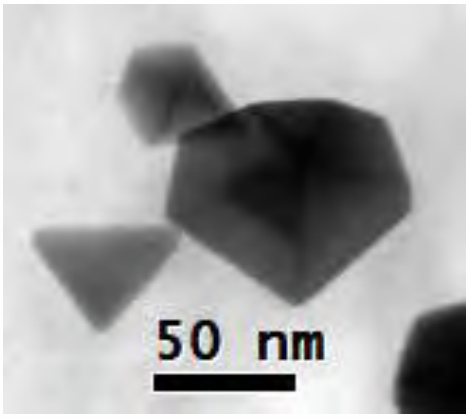
Results and discussion

The AuNPs/GjLEx were characterized by UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Moreover, a study of the influence of LED light on morphology, size, polydispersity and thermodynamic of the synthesized AuNPs was carried out.

The UV-Vis spectra corraborate the formation of AuNPs, due to the appearance of absorption bands around the interval 500-650 nm. As a light source with lower energy is used (towards the red), the wavelength of maximum absorbance increases; that is, a light with higher energy (blue) will show a wavelength band of lower maximum absorbance than a light source with lower energy (red). The synthesis of AuNPs using the green light source does not follow this behavior.

The FT-IR characterization of the AuNPs was performed, to provide information related to the interaction between the AuNPs and the phytochemicals compounds present in the GjLEx[5], that act as reducing-stabilizing agents at the same time.

The characterization by TEM was performed to evaluate the morphology, diameters and polydispersity of the synthesized AuNPs. The micrographs of the AuNPs show spherical, triangular, pentagonal, hexagonal and nanorod morphologies with sizes from intervals of 27-52 nm. AuNPs/GjLEx/LBlue have spherical and triangular morphologies as predominant morphologies with an average diameter of 28.466 ± 0.55 nm. The micrographs show a large number of AuNPs with well-defined morphologies like the one shown in Figure 1.



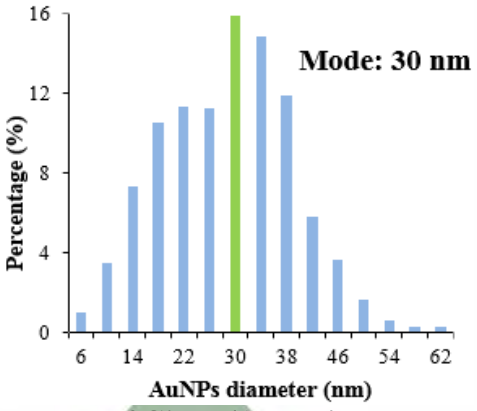


Figure 1. A) TEM micrography and B) histogram of GjLEx/AuNPs/LBlue

The thermodynamic study resulted in a good prediction with respect to the theoretical melting temperature and the fermionic-bosonic properties; these calculated properties are closely related to the data obtained.

Conclusions

The green synthesis of AuNPs by a photobiological engineering method was developed with LED light of different colors (blue, green, yellow, red, white and sunlight), using a GjLEx, as a reducing-stabilizing agent for the first time in an efficient means.

The AuNPs/GjLEx were obtained with different morphologies like spherical, triangular, pentagonal, hexagonal and nanorod, and average sizes in the interval of 27-52 nm. Also, the thermodynamic study had a good prediction regarding the theoretical melting temperature and the fermionic-bosonic properties.

Finally, the use of an excitation LED light source in the photobiological method, allows a cost-effective, controlled and versatile synthesis to obtain AuNPs, with different morphologies, sizes and polydispersity.

References

1. Bao, Z.; Lan, C. Q. *Colloid Surface B* **2019**, *184*, 110519.
2. Khan, T.; Ullah, N.; Khan, M. A.; Mashwani, Z-u-R.; Nadhman, A. *Adv. Colloid Interfac.* **2019**, *272*, 102017.
3. Santhoshkumar, J.; Rajeshkumar, S.; Kumar, S. V. *Biochem. Biophys. Rep.* **2017**, *11*, 46-57.
4. Kumar, B.; Angulo, Y.; Smita, K.; Cumbal, L.; Debut, A. *Particuology* **2016**, *24*, 123–128.
5. Uddin, R.; Saha, M. R.; Subhan, N.; Hossain, H.; Jahan, I. A.; Akter, R.; Alam, A. *Adv. Pharm. Bull*. **2014**, *4*, 273-281.

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SENCILLA CON FTALOCIANINAZINC PARA SU POSIBLE USO VÍA TERAPIA FOTODINÁMICA

Pérez Z., Juan Alberto[(1)]; Espinoza, K.A.[(1)]*; Alatorre-Meda, Manuel[(1)]; Rıvero Espejel, Ignacio A.[(1)]
(1) Centro de Graduados e Investigación. Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla S/N 22510, CP 1166, Tijuana, B. C., México.
E-mail: juan.perez201@tectijuana.edu.mx / karla.espinoza@tectijuana.mx / manuel_alatorre@yahoo.com.mx / irivero@tectijuana.mx

Resumen: El cáncer de piel se ha convertido en un padecimiento recurrente a nivel mundial, principalmente a causa de una sobre exposición a la energía ultravioleta (UV) emitida por la luz solar. Se ha priorizado en la búsqueda de tratamientos que posean la característica de ser no invasivos, focalizados y eficientes, como la terapia fotodinámica (TFD), la cual actúa a través del uso de un compuesto fotosensibilizador (Ps) como la ftalocianinazinc (ZnPc). La incorporación de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTCs) como material de soporte para la ZnPc bajo diferentes condiciones de reacción, permitiría obtener un conjunto de sistemas nanoestructurados capaces de ejercer un efecto sinérgico, resultando en un procedimiento novedoso con la capacidad de tratar diversos tipos de trastornos oncológicos.

Palabras clave: *nanotubos, fotosensibilizador, ftalocianinazinc, cáncer de piel, terapia fotodinámica.*

Introducción

Recientemente, el cáncer se ha posicionado como una de las principales causas de muerte a nivel mundial[1], cuyas causas se basan en el contacto con fuentes de contaminación toxicas e incluso puede surgir a consecuencia de factores epigenéticos.

El uso de la TFD ha sido considerada para tratar otro tipo de padecimientos[2] distintos al cáncer de piel, demostrando es posible puede emplear longitudes de onda desde los 600 hasta 1000 mn para llevar a cabo la producción de especies reactivas de oxigeno (ROS), reduciendo el efecto fototóxico.[3, 4]

La nanotecnología ha impactado positivamente en el área médica, ya que los SWNTCs han sido utilizados, funcionalizados y acoplados con ZnPc resultando tener efectos prometedores en base a los estudios de citocompatibilidad realizados en líneas celulares descritos en la literatura, además de verificar por medio de técnicas espectroscopias y de microscopia la incorporación del Ps.[5, 6, 7]

Materiales y métodos

Se elaboró un conjunto de sistemas nanoestructurados a base de SWNTCs y ZnPc utilizando la técnica de microondas y energía ultrasónica. Todos los reactivos fueron adquiridos desde SigmaAldrich.

En primera instancia se realizó la funcionalización de los nanotubos en estado prístino con grupos amina empleando etilendiamina (EDA) y nitrito de sodio ($NaNO_2$) como precursores, los cuales se colocaron por 15 min en un microondas Mod. Discover CEM a 90 °C. La mezcla de reacción se filtró y lavó usando una membrana millipore en repetidas ocasiones con metanol (MeOH). Los nanotubos funcionalizados (SWNTCs-A_1) resultantes se introdujeron en un horno al vacio por 48 h a 50 °C.

El acoplamiento con la ZnPc se efectuó bajo distintas condiciones de reacción empleando etanol (EtOH) como disolvente (Tabla 1). El sólido fue extraído por centrifugación a 12,000 rpm.

Finalmente, la caracterización se realizó por espectroscopia UV/vis, espectroscopia infrarrojo (IR) y Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Adicionalmente se efectuaron pruebas de citocompatibilidad en células de cáncer de mama MDA-MB-231 para ciertos nanomateriales.

Tabla 1. Condiciones de reacción del acoplamiento con ZnPc.

Nanomaterial	ZnPc (mg)	T (^{o}C)	Tiempo en microondas	Tiempo de sonicado	Abreviación
SWNTCs-A1	10	30	3 min c/ 30 s	7 d	SWNTCs-A1/ZnPc(1)
SWNTCs-A1	10	40	3 min c/ 30 s	7 d	SWNTCs-A1/ZnPc(2)
SWNTCs-A1	5	30	3 min c/ 30 s	7 d	SWNTCs-A1/ZnPc(3)
SWNTCs-A1	5	40	3 min c/ 30 s	7 d	SWNTCs-A1/ZnPc(4)
SWNTCs-A1	5	40	3 min c/ 30 s	15 d	SWNTCs-A1/ZnPc(5)
SWNTCs-A1	5	40	4 min c/ 30 s	3 d	SWNTCs-A1/ZnPc(6)
SWNTCs-p	5	40	3 min c/ 30 s	7 d	SWNTCs-p/ZnPc(1)

Resultados y discusiones

La caracterización efectuada por espectroscopia IR denotó la adecuada funcionalización de los SWNTCs con grupos amina mediante señales de vibración de estiramiento N-H en 3652 cm^{-1}, un corte típico de aminas primarias en 1698 y 1641 cm^{-1}. Todas estas señales estuvieron presentes en el resto de los nanomateriales. Por otra parte, la ZnPc muestras múltiples señales correspondientes a la interacción entre el Zn y los heterociclos en 1596, 1486, 1407, 1327, 1283, 1114, 1057 y 882 cm^{-1}.

Por espectroscopia UV/vis se monitoreó el sobrenadante de la mezcla de reacción durante el proceso de sonicado, a fin de determinar que las señales del Ps fueran desapareciendo. La presencia de la bandas B (349 nm) y Q (667 nm) típicas de la ZnPc en el análisis de los nanomateriales indicó un acoplamiento exitoso, además se observó una nueva señal cerca de los 700 nm.

Conclusiones

Se destacó el efecto de la temperatura por microondas y el tiempo de sonicado durante la elaboración del acoplamiento de la ZnPc, ya que los sistemas SWNTCs-A1/ZnPc(4) y SWNTCs-A1/ZnPc(5) demostraron tener una mayor proporción del Ps en base a las técnicas espectroscópicas, convirtiéndolos en materiales capaces de ejercer un efecto terapéutico por TFD a longitudes de onda cercanas a los 700 nm, además de tener un adecuado porcentaje de citocompatibilidad. (Figura 1)

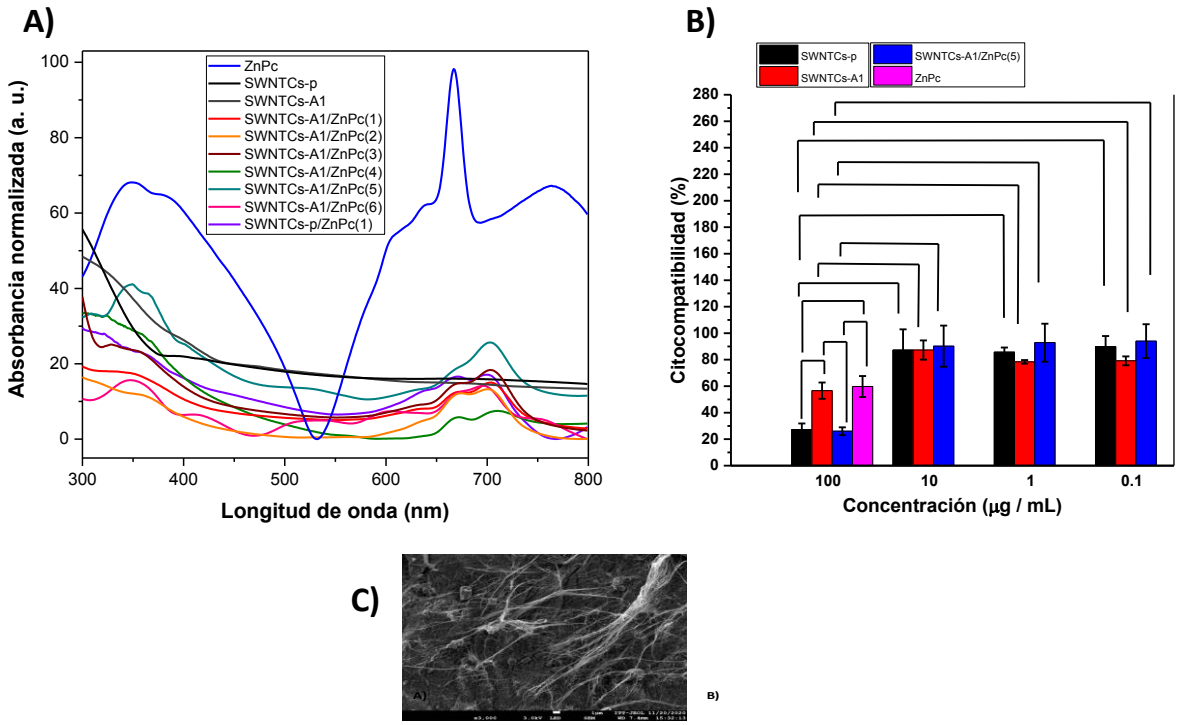


Figura 1. Caracterización de los SWNTCs acoplados con ZnPc. A) Grafico de análisis por espectroscopia UV/vis normalizado para todos los sistemas obtenidos. B) Análisis de citocompatibilidad en células de cáncer de mama MDA-MB-231. C) Microscopia de FESEM del sistema SWNTCs-A_1/ZnPc(1).

Agradecimientos

Mis agradecimientos a los doctores y compañeros involucrados, al Centro de Graduados e Investigación en Química (CGIQ) del Instituto Tecnológico de Tijuana (ITT) por las facilidades otorgadas para llevar a cabo este proyecto de investigación, y a CONACyT por la beca otorgada.

Referencias

1. Narayanan, D. L.; Saladi, R. N.; Fox, J. L. *Int. J. Dermantol.* **2010**, *49*, 978-986.
2. Gonzales, P.; Regadera, J.; Juarranz, A. *Arch. Esp. Urol.* **2008**, *61*, 1135-1114.
3. Ledesma, C. *Evaluación de una estrategia terapéutica para el cáncer colorectal basada en fototerapia: caracterización y efectos sobre la viabilidad celular de un derivado de las ftalocianinas.* Tesis de maestro en investigación biomédica, Universidad de Valencia, España, 2016, p 3-9.
4. Carvajal, C. *Rev. Med. Leg. Costa Rica*. **2019**, *36*, 91-100.
5. He, F.; Yang, P.; Gai, S.; Yang, D.; Wang, Z.; Wang, C.; Yang, G.; Zhong, C.; Dai, Y. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361*, 117-128.
6. Nyokong, T.; Chidawanyika, W. *Carbon*. **2010**, *48*, 2831-2838.
7. Rivero, I. A.; Lopez, T. Ortiz, E.; Alvarez, M.; Navarrete, J.; Odriozola, J. A.; Martinez, F.; Pérez, E. A.; Escobar, P.; Espinoza, K. A. *Nanomedicine*. **2010**, *6*, 777-785.

Synthesis and functionalization of hydroxychalcones thiol-capped gold and silver nanoparticles and its antibacterial activity

Leyva-Acuña, Mario Alejandro[(1)*]; Delgado-Vargas, Francisco [(2)]; Lopez-Angulo, Gabriela[(2)]; Alcantar-Zavala, Eleazar[(2)]; Bastidas-Bastidas, Pedro de Jesus[(3)]; Montes-Avila, Julio[(2)]

[1] *Programa Regional de Posgrado en Biotecnología, Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa. *Correspondence: marioleyva.fcqb@uas.edu.mx*

[2] *Programa de Posgrado en Ciencias Biomédicas, Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa.*

[3] *Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas, Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A.C.*

Abstract: As antibiotic resistance is becoming increasingly serious; the development of new antimicrobial agents has become a priority. Application of drugs conjugated with metal nanoparticles is among the strategies to subside the chance of acquiring resistance and increase the potency of current antibiotics. The aim of this study was to develop a simple procedure for surface functionalization of AgNPs and AuNPs by 3-mercaptopropionic acid (MPA) for hidroxychalcone delivery. A library of hydroxychalcone was synthesized and evaluated for antibacterial activity against pathogenic Gram-positive and Gram-negative bacteria. Subsequently, the compounds with moderate activity were functionalized by esterification with thiol:AgNPs and thiol:AuNPs. Hydroxychalcones **3a-e** show significant activity against (MIC of 6.25 to 12.50 µg/mL) Gram-positive and (MIC of 12.50 to 25 µg/mL) Gram-negative bacteria.

***Keywords*:** Hydroxychalcones, Gold nanoparticles, Silver nanoparticles, Functionalization, Antibacterial

Introduction

Infectious diseases caused by bacterial pathogens have become one of the main public health problems due to the appearance of multi-drug resistant pathogens (Li et al., 2014). In general, allopathic treatments against bacteria are insufficient, increasing the need to generate new antimicrobial agents that are safer and more effective (Bresee et al., 2014). Chalcones are open-chain flavonoids well documented as biologically active natural products. Chemically, they consist of common skeleton of 1,3-diaryl-2-propen-1-one in which the two aromatic rings are joined by a three-carbon α,β-unsaturated carbonyl system. Their wide-range biological properties, including antimicrobial activities are largely attributed to the α,β-unsaturated ketone moiety (Chu et al., 2018; Kucerova-Chlupacova et al., 2016). In this context, several studies have shown that natural and synthetic chalcones with –OH in their structures commonly potentiates their activities. allowing to generate greater efficiency in the different biological activities (Tian et al., 2011). On the other hand, advances in nanotechnology have allowed the incursion of metallic nanoparticles (NPs) in the development of new antimicrobials from noble metals (Ag and Au), which due to their size acquire unique physical and chemical properties that give them the ability to exert antimicrobial activity on multiple pathogens due to its potential to avoid the main resistance mechanisms of pathogenic microorganisms and the possibility of acting as carriers of antimicrobial agents. In this sense, in the present project it was proposed to synthesize functionalized NPs with properties against bacteria of clinical relevance. The silver (AgNPs) and gold (AuNPs) NPs will incorporate alkanothiols on the surface of the nanoparticles and will be functionalized with chemical libraries of hydroxychalcones by direct self-assembly during the synthesis of the NPs (Figure 1).

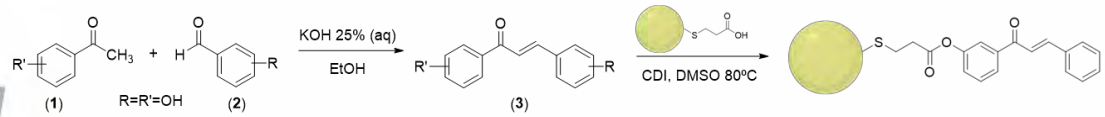


Figure 1. Hydroxychalcone synthesis and functionalization with metal nanoparticles

Materials and methods

The chalcones were synthesized by a base catalyzed Claisen–Schmidt condensation reaction. An EtOH solution of substituted acetophenones **1** (1.0 equiv) and aldehydes **2** (1.0 equiv) was added with 25% KOH (1.2 equiv). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature; the pH was adjusted to 3–4 with aq 2 M HCl solution; the precipitate was collected by filtration and purified by recrystallization in EtOH. The chalcones **3c**, **3i**, **3k**, **3l**, and **3m** were prepared according to a published general procedure. The purity of all chalcones was measured by GC. Structures of all products were confirmed by ^{1}H NMR spectra.

To a solution of $HAuCl_4 \bullet 3H_2O$ (49.2 mg, 0.125 mmol) in methanol (5 mL) cooled at 0°C and purged with nitrogen, three equivalents (65.3 L) of 3-mercaptopropionic acid, dissolved in MeOH was added

upon the solution color changed from yellow to cloudy white. After two hours of stirring, a freshly prepared solution of $NaBH_4$ (1.25 mmol, 47.3 mg, in 2 mL of MeOH) was dripped inside the gold/thiol solution. The synthesis of AgNPs-MPA was also adapted from the procedure mentioned before.The modified metal nanoparticles were re-dispersed in dry DMSO and then 0.5 gr 1, 1'-carbonyldiimidazole (CDI) was added to the suspension for activating the carboxyl groups on the surface of AgNPs-MPA and AuNPs-MPA nanoparticles. After 24 h, the activated powders were isolated and re-dispersed in DMSO. Subsequently, 0.2 gr hydroxychalcone was added to the solution. The mixture was continuously shaken for 24 h at 80°C. The conjugate product was separated by centrifugation, washed repeatedly with MeOH and finally dried at 40°C overnight.

Antibacterial activity was evaluated against ATCC bacteria strain both Gram-positive (*S. aureus*, *E. faecalis* and MRSA) and Gram-negative (*E. coli*), also seven clinical isolates (*Streptococcus group* A-4, *Staphylococcus aureus* 05, *Salmonella thypi* 13, *Escherichia coli* 09, MRSA-03, MRSA-04 and MRSA-05). Evaluation was carried out by the broth microdilution method. Bacteria was incubated at 37°C for 18–20 h; an inoculum suspension (1×10^8 UFC/mL) was prepared in saline solution (0.85%p/v) and Mueller Hinton broth was added to get $1x10^6$ UFC/mL. U-bottom 96 microwell plates were used, 50 µL of inoculum, 50 µL of Mueller Hinton broth and 50 µL of the extracts to be evaluated were dissolved in Tween 80 (10%v/v); the same mixture without sample was used as negative control, while the positive control contained gentamicin (0.25–16 µg/mL) instead of the extract. Microwell plate was incubated (37°C/18–20 h) and the Minimal Inhibitory Concentration (MIC) was determined by visual examination. The Minimal Bactericidal Concentration (MBC) was determined based on the results of the MIC assay, TSA plates were inoculated with aliquots of every well of the MIC assay where bacterial growth was not observed, and incubated (18–20 h/37°C). The MBC value corresponded to the well with the minimal extract concentration that prevented bacterial growth in the TSA plates.

Results and discussion

The chalcones were easily obtained from the aldol condensation of aromatic aldehydes and aromatic ketones, in yields ranging from 25 to 90%. The synthetic chalcones were yellow solids with characteristic mass spectra peaks, which included the peak for the molecular ion. The proton NMR data of chalcones showed geometrically pure with *trans* configuration (J H_α-H_β = 15.5–16.0 Hz), the latter confirmed that the condensation reaction took place. The antibacterial activity of all molecules was evaluated against the bacteria strain both Gram-positive and Gram-negative were

tested at a single concentration of 50 μg/mL was performed. Nine compounds (**3a-f**, **3k**, **3l** and **3m**) showed activity. Subsequently, to these compounds, they were determined MIC, only the compounds **3a-e** showed significant activities (MIC of 3.125 to 25 μg/mL) against the eleven bacteria. To synthesize AuNPs-MPA, a reported procedure was employed. Briefly, at the beginning, Au^{III} is reduced to Au^{I} by the thiols, and then Au^{I} forms with the thiolate polymeric structures ([Au^{I}SR]n), and finally gold is further reduced to Au^{0} by $NaBH_4$, leading to gold clusters that are stabilized by the covalently bound thiolate organic monolayer; the acid partially reduced silver ions by forming coordinate bonds in which a pair of electrons of thiocarboxylic acid ($R–S^-$) were donated to the Ag^+, leading to the formation of a zero oxidation state of silver atoms (Ag^0) that were chemically bonded to the hydrocarbon chains of the acid via Ag–S bond. Then, a strong reducing agent, $NaBH_4$, was added to the suspension, which completely reduced the remaining silver ions to silver atoms (Ag^0), resulting in the formation of silver NPs. UV-Visible spectroscopic analyses were further performed to investigate the nature of the chemically stabilized NPs in aqueous solution. The AgNPs-MPA sample displays a clear absorption at 430 nm. Concerning to the AuNPs-MPA, a weak peak at 510 nm assigned to Au surface plasmon resonance is observed in the spectrum weak signals from the SPB correspond to small-sized NPs. AgNPs and AuNPs were successfully functionalized by direct conversion of a carboxylic acid from 3-mercaptopropionic acid to an ester with hydroxyl groups on hydroxychalcones using 1, 1'-carbonyldiimidazole (CDI) as an activating-agent for carboxylic acids. This moiety was covalently conjugated to the hydroxychalcone **3b**. the hydroxychalcone spectrum showed a strong maximum at 300 nm and the spectrum of AgNPs-MPA-hydroxychalcone exhibited two absorption maximums at 300 and 400 nm, meanwhile, the spectrum of AuNPs-MPA-hydroxychalcone exhibited absorption at 300 and 550 nm respectively. The presence of the peak at 300 nm, related to the adsorption behavior of the hydroxychalcone **3b**, clearly indicated that the drug adsorbed well on the surface of Ag-MPA and Au-MPA nanoparticles.

Conclusions

We have synthetized chalcones with high activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria, where at least one hydroxyl *meta* or *para* in ring B of chalcones was essential for the antibacterial activity. AuNPs and AgNPs were successfully functionalized by a simple method using 3-mercaptopropionic acid. This moiety was covalently conjugated to hydroxychalcones.

References

1. Li, X.; Robinson, S.; Gupta, A.; Saha, K.; Jiang, Z.; Moyano, D.; Sahar, A.; Riley, M.; Rotello, V. M. *ACS Nano*. **2014**, *8*, 10682-10686.

2. Bresee, J.; Bond, C.; Worthington, R.; Smith, C.; Gifford, J.; Simpson, C.; Carter, C.; Wang, G.; Hartman, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5295-5300.

3. Chu, W.; Bai, P.; Yang, Z.; Cui, D.; Hua, Y.; Yang, Y.; Yang, Q.; Zhang, E.; Qin, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, 143**,** 905-921.

4. Kucerova-Chlupacova, M.; Vyskovska-Tyllova, V.; Richterova-Finkova, L.; Kunes, J.; Buchta, V.; Vejsova, M.; Paterova, P.; Semelkova, L.; Jandourek, O.; Opletalova, V. *Molecules*. **2016**, 21**,** 1421.

5. Tian, X.; Cassani, C.; Liu, Y.; Moran, A.; Urakawa, A.; Galzerano, P.; Arceo, E.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc,* **2011**, 133**,** 17934-17941.

Síntesis y caracterización de 1,2-oxazin-6-onas a partir de β-cianocetonas. Evaluación de su actividad antibacteriana y toxicidad.

Aguirre-Madrigal, Hugo Enrique [(1)]*; Montes-Avila, Julio [(1)]; Delgado-Vargas, Francisco [(1)]; López-Angulo, Gabriela [(1)]; Rivero-Espejel, Ignacio Alfredo [(2)]

[(1)] *Universidad Autónoma de Sinaloa. Email: est.hugo.aguirrem@uas.edu.mx*

[(2)] *Tecnológico Nacional de México - ITT*

Resumen: Se obtuvieron diez 1,2-oxazin-6-onas a partir de β-cianocetonas y posteriormente se evaluó su actividad antibacteriana mediante el método de microdilución en caldo contra *S. aureus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *Salmonella* serovar Typhi, *S. dysenteriae* y *P. aeruginosa*. Los seis compuestos que mostraron actividad antibacteriana fueron evaluados en un modelo de *Artemia salina* para determinar su toxicidad, demostrando ser todos bioseguros. Estos resultados muestran el potencial farmacológico de los compuestos como agentes antibióticos contra bacterias causantes de enfermedades infecciosas.

Palabras clave: β-cianocetonas, 1,2-oxazin-6-onas, actividad antibacteriana, toxicidad.

Introducción

Las infecciones causadas por bacterias son muy comunes y tienen un alto índice de mortalidad; la constante evolución de las bacterias y la poca disponibilidad de antibióticos eficaces para estas infecciones son situaciones que mantienen el campo de investigación en constante innovación. En el presente trabajo se realizó la síntesis para la obtención de diez 1,2-oxazin-6-onas nuevas partiendo de β-cianocetonas mediante una reacción de amoniólisis con cloruro de hidroxilamina, una vez obtenidas se confirmó su estructura molecular mediante técnicas analíticas espectroscópicas y espectrométricas (*i.e.*, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas). Posteriormente, se evaluó su actividad antibacteriana mediante el método de microdilución en caldo contra *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Salmonella* serovar Typhi, *Shigella dysenteriae* y *Pseudomonas aeruginosa*, encontrándose que seis (**2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**) de los diez compuestos sintetizados presentaron actividad bactericida contra todas las cepas en un rango de concentraciones que van desde los 3.125 µg/mL hasta los 200 µg/mL. **2e** presentó la mayor actividad bactericida (≤25 µg/mL) contra cinco de las siete cepas. Finalmente, se evaluó su toxicidad en un modelo de *Artemia salina*, demostrando que ninguno de los seis compuestos evaluados presentó toxicidad a la dosis máxima evaluada que fue de 200 µg/mL, razón por la cual se determinó que son bioseguros.

Materiales y métodos

Para obtener las β-cianocetonas, se adicionó en un reactor de microondas 1 mmol de chalcona, 4 mmol de KCN y 4 mmol de $(NH_4)_2CO_3$ en 1 mL de disolución de MeOH•H_2O (7:3 v/v). Las condiciones de la reacción fueron 100 °C durante 20 min. La fase orgánica se extrajo con AcOEt y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Posteriormente, se concentró en rotavapor a presión reducida. Por otra parte, para la síntesis de las 1,2-oxazin-6-onas (figura 1) se añadió 1 mol de β-cianocetona disuelta en 10 mL de MeOH y se adicionó 32 eq. de NH_2OH•HCl, dicha mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura de reflujo. La fase orgánica se extrajo con AcOEt y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Se concentró en rotavapor a presión reducida. La purificación de los compuestos se llevó a cabo por cromatografía en columna abierta.

Por otra parte, el inóculo de cada cepa bacteriana se preparó tomando diferentes colonias aisladas del agar, las cuales se suspendieron en un tubo con 2 mL de disolución salina al 0.85 % (p/v). Se midió la transmitancia de la suspensión bacteriana a una longitud de onda de 530 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, y ajustó al 0.5 de McFarland, equivalente a $1x10^8$ UFC/mL. De esa

suspensión se tomó 0.1 mL y se agregó a un vial con 9.9 mL de caldo Müller-Hinton estéril. Con ello se obtuvo una nueva suspensión bacteriana de $1x10^6$ UFC/mL. Las 1,2-oxazin-6-onas fueron disueltas en Tween 80 al 15 % (v/v) y evaluadas a las siguientes concentraciones: 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50, 100 y 200 µg/mL. La actividad se determinó por el método de microdilución en caldo, en una placa con 96 pozos con fondo U, incubada a 37 °C por 20 h. Se utilizó gentamicina como control positivo y cepas de microorganismos sin aditivos como control negativo y de crecimiento. Posterior a esto, se tomó la lectura del valor de la MIC, el valor se determinó por lectura visual, basándose en la ausencia de un botón de crecimiento o ausencia de turbidez del medio. Aquellos compuestos que no mostraron botón de crecimiento o turbidez, se sembraron en agar TSA y fueron incubados a 37 °C por 20 h. Finalmente, se evaluó las cajas, aquellos que presentaron bajo crecimiento se les determinó como agentes bacteriostáticos y aquellos que no presentaron crecimiento se les determinó como agentes bactericidas.

Finalmente, la evaluación de toxicidad con *Artemia salina* se realizó siguiendo la metodología descrita por Meyer y col., 1982 y Sanabria y col., 1997 con algunas modificaciones. Las concentraciones evaluadas fueron de 200, 100, 50 y 10 ppm. Después de transcurrir el tiempo, se contó el número de larvas vivas en cada tubo.

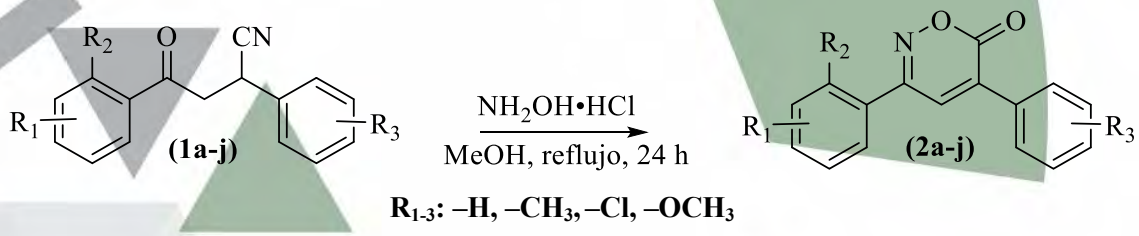


Figura 1. Síntesis de 1,2-oxazin-6-onas a partir de β-cianocetonas.

Resultados y discusión

La metodología para la síntesis de las 1,2-oxazin-6-onas fue una propuesta que se estandarizó determinando que las mejores condiciones eran a reflujo de MeOH por un tiempo de 24 h. Los diez compuestos sintetizados fueron purificados por cromatografía en columna abierta, obteniendo rendimientos que van desde el 42 % hasta el 95 %, los que presentaron mayor rendimiento tienen en la posición C-4 del anillo B un grupo $–CH_3$, por otra parte los rendimientos más bajos se observaron en los compuestos con grupo $–OCH_3$ en la posición C-4 del anillo A. Las siete cepas evaluadas fueron sensibles al antibiótico gentamicina utilizado como control positivo. De los diez compuestos sintetizados y evaluados, **2g**, **2h** y **2i** no mostraron actividad antibacteriana durante el screening (200 µg/mL) contra ninguna cepa. **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f** presentaron actividad contra las siete cepas, siendo 3.125 µg/mL la MIC y MBC más baja registrada correspondiente a **2a**, **2c**, **2d**, **2e** y **2f**. El compuesto **2j** no pudo ser evaluado. Ávila y col. en 2008 reportaron chalconas con sustituyentes $–OCH_3$ e –OH que mostraron actividad bactericida contra *E. coli*, *P. aeruginosa* y *S. aureus* a concentraciones de 1000, 1000 y 7.8 µg/mL, respectivamente. Prasad y col. en 2009 reportaron chalconas con sustituyentes –Cl y $–OCH_3$ que presentaron actividad bacteriostática contra *S. aureus* y *E. coli* a concentraciones de 50 y 100 µg/mL, respectivamente. Por otra parte, Barraza y col. en 2018 reportaron β-cianocetonas que presentaron actividad bacteriostática contra *Streptococcus* grupo A4 y *S. dysenteriae* a concentraciones de 100 y 200 µg/mL, respectivamente. De acuerdo a estas observaciones, la actividad antibacteriana de chalconas y β-cianocetonas está directamente relacionada a los grupos sustituyentes –OH y $–OCH_3$. Característica diferente en las 1,2-oxazin-6-onas, donde el grupo encargado de ejercer dicha actividad es el grupo N-O dentro del heterociclo, el

cual se vio afectado por la presencia del grupo $–OCH_3$, ya que los compuestos que tenían ese sustituyente no presentaron actividad contra ninguna bacteria. **2f** fue el que presentó la mayor actividad bactericida (≤25 µg/mL) contra cinco de las siete cepas, dicho compuesto tiene en su estructura un grupo $–CH_3$ en la posición C-4 del anillo A y del anillo B. Así mismo, **2b** y **2d** que en su estructura tienen el grupo $–CH_3$ en la posición C-4 del anillo B y el grupo $–CH_3$ en la posición C-4 del anillo A respectivamente, presentaron mayoritariamente actividad a concentraciones ≤50 µg/mL contra cinco de las siete cepas, demostrando que el grupo $–CH_3$ posiblemente potencie la actividad de los compuestos. Los compuestos con el grupo –Cl en la posición C-4 del anillo B presentaron actividad bactericida ≤50 µg/mL (excepto *Salmonella* serovar Typhi que fue a 200 µg/mL), en contraste con los que tenían el grupo –Cl en la posición C-4 del anillo A que presentaron actividad bactericida ≥100 µg/mL. De los diez compuestos sintetizados seis mostraron actividad bactericida y tres no mostraron actividad antibacteriana. Ninguno de los nueve compuestos evaluados presentó toxicidad a la concentración máxima evaluada que fue de 200 µg/mL. En cada uno de los ensayos los resultados fueron iguales debido a que ningún nauplio fue afectado por la presencia del compuesto, tampoco los controles mostraron signos de afección. Debido a que no presentaron toxicidad, se determinó que los compuestos son bioseguros.

Conclusiones

1. Los rendimientos de las diez 1,2-oxazin-6-onas fueron de moderados a altos (42 a 95 %), característica dependiente de los sustituyentes de los precursores donde se demostró que los compuestos con el grupo $–OCH_3$ afectaron el rendimiento de **2g**, **2h** y **2i** (≤60 %).
2. Los compuestos con el grupo $–CH_3$ mostraron actividad a ≤50 µg/mL, a diferencia de los que tienen el grupo –Cl, que mostraron actividad a ≤100 µg/mL. La MIC y MBC más baja registrada fue de 3.125 µg/mL. A excepción de la MBC de **2b** que fue de 12.5 µg/mL.
3. Los nueve compuestos evaluados fueron bioseguros, es decir, ninguno fue tóxico.

Referencias

1. Alós, I. *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin*. **2015**, *33*(10): 692-699.

2. Ávila, H; Smânia, E; Monache, F; Smânia, A. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16(*22): 9790–9794.

3. Davies, J; Davies, D. *Microbiol. Mol. Biol. Rev*. **2010**, *74*(3): 417–433.

4. Fleming, F; Yao, L; Ravikumar, C; Funk, L; Shook, C. *J. Med. Chem*. **2010**, 53(22): 7902-7917.

5. Gutiérrez, J; Morayta, C; Martínez, M; Lorenzo, C; de Jesús, J; Armenta, L; Monjardín, J. *Rev. Latinoam. Infectol. Pediátr*. **2017**, *30*(2): 68-75.

6. Iida, H; Moromizato, T; Hamana, H; Matsumoto, K. *Tetrahedron Lett*. **2007**, *48*(11): 2037–2039.

7. Meyer, B; Ferrigni, N; Putnam, J; Jacobsen, L; Nichols, D; McLaughlin, J. *Planta Med*. **1982**, *45*(05): 31-34.

8. Sanabria, G; López, S; Gualdrón, R. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm*. **1997**, *26*(1): 15-19.

9. Sánchez, L; Neira, A. *Cult. Cient*. **2005**, (3): 40-45.

10. Strappaveccia, G; Angelini, T; Bianchi, L; Santoro, S; Piermatti, O; Lanari, D; Vaccaro, L. *Adv. Synth. Catal*. **2016**, *13*(358): 2134-2139.

Synthesis and characterization of gold nanoparticles obtained from anthocyanins of *Rubus Palmeri*, an endemic wild fruit from Sinaloa state

Gurrola-Rio, José Antonio[(1)], Montes-Avila, Julio[(1)], Cuevas-Rodríguez, Edith Oliva[(1)], Reynoso-Soto Edgar Alonso[(2)], Leyva-Acuña, Mario Alejandro[(1)]

[(1)] *Universidad Autónoma de Sinaloa. Email: jantoniogurrolar@gmail.com*

[(2)] *Tecnologico Nacional de México - ITT*

Abstract: The present study reports the obtention of gold nanoparticles (AuNPs) through a green synthesis process, using a purified anthocyanins fraction obtained from *Rubus palmeri* berries as a reductant and stabilizer agent. The colloidal solution synthesis was analyzed through UV-Vis spectroscopy over 10 h at room temperature showing two superficial plasmon resonance at 528 and 734 nm. The structural interaction between the anthocyanins fraction and the gold precursor was analyzed through ORAC and ABTS antioxidant assays, showing a loss in antioxidant activity post-synthesis, determining that the redox potential of the hydroxyl groups of B-ring was used in the reaction. Scanning electron microscopy was carried out to determine the size and morphology of the synthesized particles, obtaining a 13 nm average size, with a spheric morphology predominance at 30 °C, while a decrease in temperature to 20 °C followed the formation of triangular morphologies. These results allow to determine the anthocyanins role in the green synthesis of gold nanoparticles, and its capability to obtain various morphologies at different temperatures.

Keywords: *Rubus palmeri, anthocyanins, gold nanoparticles, green synthesis*

Introduction

Nanomaterials has become of great interest in the health field, due to their ability to function at cellular scale. In this matter, there is a wide variety of nanostructures, being the nanoparticles the common structure used in biomedicine. They can be obtained from a variety of materials, like metallic salts[1] , being gold salts (III) the main objective of research in the last decade, this due to the properties that this metal conceive to the nanoparticle like high stability, biocompatibility and null toxicity[2] . Additional reports have shown that plant extracts, contains secondary metabolites with a high potential to replace in the green synthesis process, the chemical agents used in the conventional nanoparticle synthesis[3] . Anthocyanins are part of plant's secondary metabolites, commonly found in berries[4] , their capability to act as a reductant agent is due to their hydroxyl, mainly to those found in the B ring[5] . In Rubus palmeri, an endemic berry from the Sinaloa State, has been reported 4 anthocyanins derivates from the cyanidin aglycone, cyanidin-3- rutinoside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-*O*-(-6-*O*-malonil)-glucoside and cyanidin-3-*O*-xyloxylrutinoside[6]. The aforementioned brings great interest into the anthocyanins obtained from this berry, as a reductant and stabilization agent in the obtention of gold nanoparticles through an economic, high performance and low toxicity green synthesis process.

Materials and methods

Rubus palmeri fruits were collected at the Mexican ecologic reserve "La Chara Pinta" located in the vicinity between Sinaloa and Durango states, within the community el Palmito, Concordia. The anthocyanins enriched fraction (AEF) was obtained by the Cuevas-Rodriguez et al. (2010) method, with some modifications. The crude extract (CE) was obtained, 1 Kg of fruit was freeze-dried (Freezone Dryer System; Labconco, Kansas City, MO, USA) obtaining 100 g of dry weight, subsequently was combined with 1 L of acidified 80% methanol (80:19.7:0.3, MeOH:H_2O: TFA, v:v:v) in a 48 h extraction process under severe agitation at 4 °C (LOM-150-series, MCR, St. Haifa, Israel). The CE collected was concentrated by rotary evaporation at 40 °C (Rotavapor R-100; BÜCHI, Flawil, Switzerland), obtaining an aqueous CE. Afterward, the aqueous CE was twice mixed with ethyl acetate (1:1, v:v) to remove the mixture's non-polar compounds. Once defatted,

the aqueous CE was mixed with 100 g of Amberlite XAD-7 resin (Sigma Life Science, St. Louis, MO, USA) pre-conditioned with acidified water (99.7:0.3, H_2O: TFA), the mixture was packed into a glass column (300 x 25 mm), while polyphenols were absorbed within the resin, the minerals and carbohydrates were washed through with acidified water. Finally, the polyphenols were eluted with 1 L of acidified 80% methanol (0.3% TFA), obtaining the polyphenols-rich fraction (PRF). The methanol was eliminated by concentration, obtaining the aqueous PRF followed by a freeze-drying process. Subsequently, resin Sephadex LH-20 (Sigma Life Science, St. Louis, MO, USA) was activated with acidified methanol and packed into a glass column. Hereafter, 3 g of freeze-dry PRF was dissolved with 100 mL of acidified methanol and loaded into the packed column, and the anthocyanins rich fraction was eluted with acidified 80% methanol, followed by concentration and a freeze-drying process to obtain the solid AEF.

The synthesis of AuNPs was based on Turkevich et al. (1951) method, with an AEF concentration of 0.8 mg and 6 mM $HAuCl_4$ as optimal values in 5 mL of deionized water with constant stirring at pH < 4. The base reaction time was 20 min, followed by a 24 h ripening process, with final storage at room temperature.

The formation of AuNPs was evaluated by UV-Vis. After the synthesis time, Surface Plasmon Resonance (SPR) was obtained at 500 to 550 nm signal of wavelength, which verifies the particle synthesis. UV-Vis analysis was carried out in a UNICO SQ-2802 spectrophotometer with a 1 cm quartz cell. The polydispersity of the colloid was theoretically determined through the full-width at half maximum (FWHM) method as reported by Oliveira et al. (2017).

The AuNPs morphology was determined by a scanning electron microscopy analysis in a JEOL JSM 7800F, where 30 µL of the synthesized samples were loaded into 5 mm diameter carbon grids followed by ten seconds dry time at 75 °C to ensure the sample was dry in a grid. Obtained images were examined with the Digital Micrograph program.

Results and discussion

The main parameters submitted to variation were the concentration of anthocyanins enriched fraction (AEF) and gold molarity, which showed an optimal synthesis with a 0.16 mg/mL : 6 mM (anthocyanins : gold) proportion, this was verified through the surface plasmon resonance signal (SPR) obtained within the 500 to 550 nm wavelength (**Figure 1**), calculating a size dispersion through the full-width at half maximum (FWHM) value obtained from the SPR band observed in the UV-Vis spectra, obtaining an acceptable value of 87.21 nm, thus in contrast with the 85.65 nm reported for the chemical homologue sodium citrate[7].

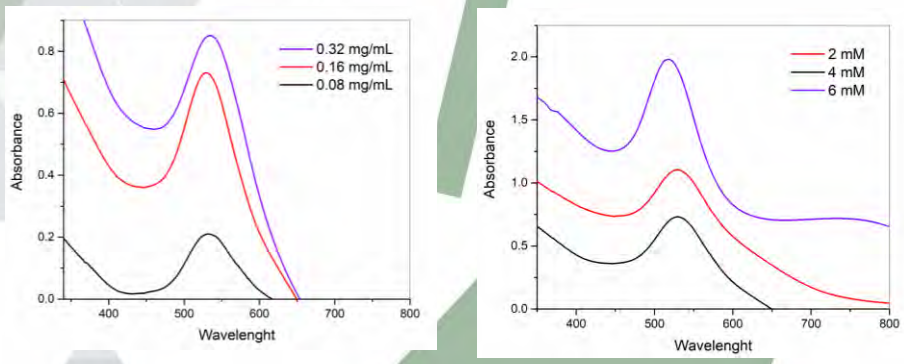


Figure 1. UV-Vis spectrums corresponding to gold nanoparticles synthetized through anthocyanins obtained from *Rubus palmeri*, with a SPR band characteristic for gold within the 500 to 550.

The nanoparticles size were obtained through Scanning Electron Microscopy, **Figure 2** shows sizes of 13 nm with a standard deviation of 4.62, thus fitting with the FWHM value previously obtained. This values demonstrate that low concentrations of anthocyanins have the capacity to reduce high concentrations of gold precursor, this in a room temperature green synthesis.

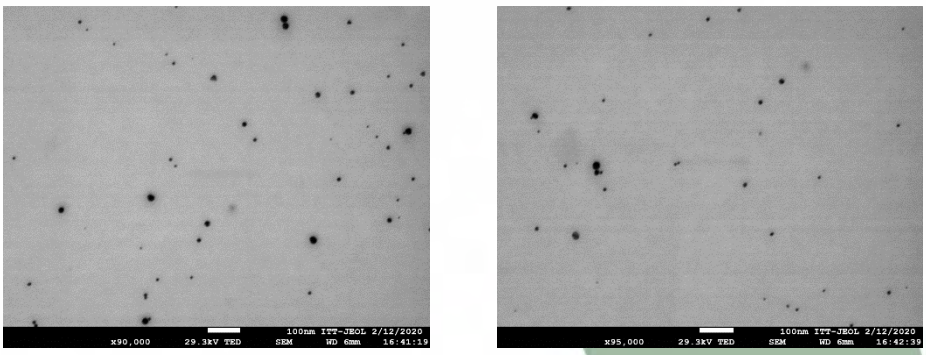


Figure 2. SEM Images corresponding to gold nanoparticles synthetized through anthocyanins obtained from *Rubus palmeri*, verifying a 13 nm size and a low polydispersity.

Conclusions

The high reductant capacity of anthocyanins is attributed to the hydroxyl groups found in their chemical structure, mainly to those within the B-ring. Those groups brings an essential reductant ability in the obtention of nanoparticles through a green synthesis process. This characteristic allows the reduction of high concentrations of gold precursor with low concentrations of anthocyanins. The results obtained propose the anthocyanins as a reductant and stabilization agent in the synthesis of gold nanoparticles in a green method.

References

1) Johnston HJ, Hutchison G, Christensen FM, Peters S, Hankin S, & Stone V (2010) A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity. Crit Rev Toxicol *40*(4) 328-346.

2) Koperuncholan M (2015) Bioreduction of chloroauric acid (HAuCl4) for the synthesis of gold nanoparticles (GNPs): A special empathies of pharmacological activity. *Int J Phytopharm 5*(4) 72-80.

3) Choi Y, Choi MJ, Cha SH, Kim YS, Cho S, & Park Y (2014) Catechin-capped gold nanoparticles: green synthesis, characterization, and catalytic activity toward 4-nitrophenol reduction. Nanoscale Res Lett *9*(1) 103.

4) Cuevas-Rodriguez EO, Yousef GG, Garcia-Saucedo PA, Lopez-Medina J, Paredes-López O, & Lila MA (2010) Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in wild and domesticated Mexican blackberries (Rubus spp.). J Agr Food Chem *58*(12) 7458-7464.

5) Khoo HE, Azlan A, Tang ST, & Lim SM (2017) Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food** Nutr Res *61*(1) 1361779.

6) Sánchez-Velázquez OA, Cortés-Rodríguez M, Milán-Carrillo J, Montes-Ávila J Robles-Bañuelos B, Santamaría-del-Angel A, Cuevas-Rodríguez EO, Rangel-Lólez E (2020) Anti-oxidant and anti-proliferative effect of anthocyanin enriched fractions from two Mexican wild blackberries (*Rubus spp.)* on HepG2 and glioma cell lines.

7) Oliveira JP, Prado AR, Keijok WJ, Ribeiro MR, Pontes MJ, Nogueira BV, & Guimarães MC (2017) A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling. Arab J Chem.

SÍNTESIS DE ÁCIDOS *BIS*(CARBAMOIL)BENZOICOS Y FTALAMIDAS A PARTIR DEL ANHÍDRIDO TRIMELÍTICO, EVALUACIÓN DE TOXICIDAD Y ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA.

Sánchez-López, Fabiola [(1)]; Montes-Ávila, Julio [(1)*]; Delgado-Vargas, Francisco [(1)]; López-Angulo, Gabriela [(1)]; Ochoa-Terán, Adrián [(2)].

[(1)] *Universidad Autónoma de Sinaloa. Email: fabiolasanchez@uas.edu.mx*

[(2)] *Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tijuana.*

Resumen: Se obtvieron 14 ácidos *bis*(carbamoil)benzoico y dos ftalamidas empleando como reactivo de partida el anhídrido trimelítico, su estructura molecular se confirmó mediante distintas técnicas analíticas espectroscópicas y espectrométricas. Posteriormente, se evaluó su actividad antibacteriana contra cinco cepas bacterianas patógenas para el humano por el método de microdilución en caldo, resultando significativamente activos siete compuestos. Los compuestos que presentaron actividad antibacteriana fueron evaluados para su toxicidad frente a *Artemia salina*, siendo clasificados como moderadamente tóxicos. Los resultados demuestran que los compuestos se pueden utilizar en un futuro como una alternativa de tratamiento contra infecciones bacterianas.

Palabras clave: *ácido bis(carbamoil)benzoico, ftalamida, enfermedades infecciosas, Artemia salina.*

Introducción

Actualmente las enfermedades infecciosas son una de las principales causas de mortalidad y morbilidad en la población, el uso inadecuado de los antibióticos es uno de los factores responsables de la emergencia y diseminación de bacterias farmacorresistentes.[1,2] Por esta razón, es necesario la búsqueda de nuevos tratamientos antimicrobianos que contribuyan a resolver el problema de la resistencia bacteriana. En el presente trabajo se realizó la síntesis de 14 ácidos *bis*(carbamoil)benzoico y dos ftalamidas a partir del anhídrido trimelítico mediante reacción de apertura de anillo, se confirmó su estructura molecular mediante técnicas analíticas espectroscópicas (FTIR-ATR, RMN ^{1}H y ^{13}C) y espectrométricas (EM-IE). Posteriormente, se evaluó su actividad antibacteriana contra *Shigella dysenteriae*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Pseudomona aeruginosa* ATCC 27853 y *Escherichia coli* ATCC 25922 por el método de microdilución en caldo a diferentes concentraciones de 3.125 µg/mL hasta 200 µg/mL, resultando significativamente activos siete compuestos (**3a**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h** y **4a)** contra 3 de las cinco cepas con valores de MIC de 100 a 200 µg/mL y MBC de 200 µg/mL. Finalmente, se evaluó su toxicidad frente a *Artemia salina*, los compuestos presentaron una CL_{50} entre 477.7 y 736.31 µg/mL, clasificando estos compuestos como moderadamente tóxicos.

Materiales y métodos

La síntesis de los ácidos *bis*(carbamoil)benzoicos y ftalamidas se realizó mediante la apertura del anillo del anhidrido trimelítico a través de un ataque nucleofílico del grupo amino de aminas primarias sobre el grupo acilo. Para la obtención de los acidos *bis*(carbamoil)benzoico, la reacción se llevó a cabo en etanol con trietilamina durante 4 h a temperatura ambiente. Por otra parte, la reacción para la formación de las ftalamidas se realizó en presencia de DIPEA (*N*,*N*-diisopropiletilamina*)* en cloroformo a reflujo por 12 h. Su estructura molecular se confirmó mediante técnicas analíticas espectroscópicas (FTIR-ATR, RMN ^{1}H y ^{13}C) y espectrométricas (EM-IE). Para la evaluacion de la actividad antibacteriana las cepas se inocularon en agar TSA, se preparó una suspensión del inóculo ($1x10^{8}$ UFC/mL) en solución salina (0.85% p/v), de la cual se

transfirió 0.1 mL a un vial con 9.9 mL de caldo Mueller Hinton para obtener una nueva suspensión bacteriana de $1x10^6$ UFC/mL. Los compuestos fueron disueltos en DMSO al 5% y evaluados a diferentes concentraciones de 3.125 µg/mL hasta 200 µg/mL. La actividad antibacteriana se determinó por el método de microdilución en caldo, las microplacas se llenaron con 50 µL de la suspensión bacteriana, de los compuestos a evaluar y el control positivo gentamicina y se incubaron a 37°C durante 18-20 h. Posteriormente, la MIC se determinó por lectura visual, basándose en la ausencia de turbidez del medio o botón de crecimiento en el fondo del pocillo; la MBC se determinó en función de los resultados del ensayo de MIC, los compuestos que no mostraron botón de crecimiento o turbidez, se sembraron en agar TSA, las cajas se incubaron durante 20 h a 37°C, transcurrido el tiempo se evaluó la MBC por lectura visual y se determinó si los compuestos presentaban actividad bactericida o bacteriostática. Finalmente, la toxicidad de los compuestos fue evaluada por el ensayo con *Artemia salina,*[3,4] los nauplios de *A. salina* se transfirieron a tubos de ensayo y se expusieron a 100 µL de los compuestos a evaluar a diferentes concentraciones (1000, 500, 100 y 10 ppm) y el control. Los tubos se incubaron a temperatura ambiente 25-30°C durante 24 h, bajo luz continúa. Una vez transcurrido el tiempo de incubación se realizó el conteo de nauplios muertos en cada tubo, así como los vivos en los blancos y se determinó la concentración letal media (CL_{50}).

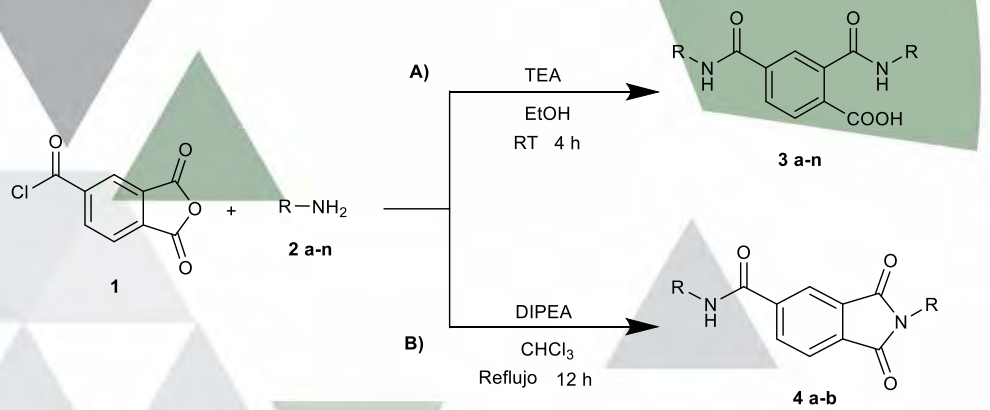


Figura 1. Síntesis de ácido *bis*(carbamoil)benzoico y ftalamida a partir de anhídrido trimelítico.

Resultados y discusión

La síntesis de este tipo de compuestos se produce a través del ataque nucleofílico del grupo amino al grupo acilo del anhídrido,[5] obteniendo 14 ácidos *bis*(carbamoil)benzoico con rendimientos de moderados a altos, que van del 40 al 95% y 2 ftalamidas con rendimientos moderados de 29 y 53%. La evaluación antimicrobiana mostró que 7 de los 16 compuestos evaluados presentaron actividad antibacteriana contra *P. aeruginosa* ATCC 27853, *E. faecalis* ATCC 29212 y *S. dysenteriae*. Los compuestos **3a**, **3f**, **3g** y **4a** presentaron actividad antibacteriana bacteriostática con valores de MIC de 100 a 200 µg/mL; mientras que los compuestos **3d** y **3h** presentaron actividad antibacteriana bactericida contra *P. aeruginosa* ATCC 27853 y *E. faecalis* ATCC 29212 con valores de MIC/MBC 200 µg/mL. El compuesto **3e** es el agente antimicrobiano más activo contra *P.*

aeruginosa ATCC 27853 con valores de MIC/MBC de 100 µg/mL. Diversos compuestos fueron activos contra bacterias Gram positivas y Gram negativas, esto se debe a las diferencias estructurales de las moléculas, ya que se ha reportado que diferentes estructuras son esenciales para que un compuesto sea eficaz contra diferentes microorganismos.[6] En la evaluación de la actividad citotóxica frente a *A*rtemia *salina* los compuestos **3a**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h** y **4a** presentaron una CL_{50} entre 477.7 y 736.31 µg/mL; de acuerdo con la clasificación de toxicidad los compuestos son considerados como moderadamente tóxicos. Los resultados de citotoxicidad generados en este trabajo indican que los compuestos de tipo ácido *bis*(carbamoil)benzoico y ftalamidas no muestran actividad citotóxica significativa siendo compuestos seguros para su utilidad.

Tabla 1. Actividad antibacteriana y citotoxicidad frente a *Artemia salina*.

Producto	Bacterias ATCC Concentraciones (µg/mL)								Bacterias aisladas de pacientes del INP		Toxicidad CL_{50} (µg/mL)
	E. f. 29212		*S. a.* 29213		*P. a.* 27853		*E. c.* 25922		*S. d.*		
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	
3a	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	530.27
3d	-	-	-	-	200	200	-	-	-	-	541.57
3e	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-	736.31
3f	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	477.7
3g	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	560.24
3h	200	200	-	-	-	-	-	-	-	-	558.46
4a	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	725.19
Gen.	4	4	0.5	2	1	4	1	1	2	4	530.27

Enterococcus faecalis (*E. f.*), *Staphylococcus aureus* (*S. a.*), *Pseudomona aeruginosa* (*P. a.*), *Escherichia coli* (*E. c.*), *Shigella dysenteriae* (*S. d.)*.
- = No actividad.

Conclusiones

Se obtuvieron 16 compuestos nuevos, 14 tipo acido *bis*(carbamoil)benzoico y 2 ftalamidas con rendimientos de moderados a altos (29-95%). Los compuestos **3a**, **3d**, **3e, 3f**, **3g**, **3h** y **4a** presentaron actividad antibacteriana contra *P. aeruginosa* ATCC 27853, *E. faecalis* ATCC 29212 y *S. dysenteriae* con valores de MIC de 100 a 200 µg/mL y MBC de 200 µg/mL. Los compuestos evaluados por el bioensayo de toxicidad frente a *Artemia salina* presentaron una CL_{50} entre 477.7 y 736.31 µg/mL, clasificando estos compuestos como moderadamente tóxicos.

Referencias

1. Villalobos, A; Barrero, L; Rivera, S; Ovalle, M; Valera, D. *Biomédica*. **2014**, 34(1): 67-80.
2. Cosgrove, S. *Clin. Infect. Dis.* **2006**, 42(2): S82-S89.
3. Meyer, B; Ferrigni, N; Putnam, J; Jacobsen, L; Nichols, D; McLaughlin, J. *Planta Med.* **1982**, 45(05): 31-34.
4. Sanabria, G; López, S; Gualdrón, R. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.* **1997**, 26(1): 15-19.
5. Ochoa, A; Estrada, J; Martínez, M; Landey, M; Alcántar, E; Pina, G; Montes, J. *The Scientific World Journal*, **2014**, *2014*, 11.
6. Sortino, M; Delgado, P; Juárez, S; Quiroga, J; Abonía, R; Insuasty, B; Enriz, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15(1): 484-494.

NUEVOS ANÁLOGOS DE LINEZÓLIDA CON ACTIVIDAD ANTIPARASITARIA FRENTE *HYMENOLEPIS NANA*

Alcántar-Zavala, Eleazar[(1)]; Hernández-Guevara, Esteban [(2)]; Ochoa-Terán, Adrián[(1)*]; Montes-Ávila, Julio [(3)]; Estrada-Zavala, Edgar A.[(3)]

[1]Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana, Tijuana, B.C., México. Email: ochoa@tectijuana.mx. [2]Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California Campus Tijuana, Tijuana, B.C., México. [3]Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sin., México.

Resumen: En este trabajo se presenta la síntesis estereoselectiva y la actividad antiparasitaria frente a *Hymenolepis nana* de seis compuestos análogos de Linezólida, obtenidos por la modificación química del aminoácido L-alanina. Esto fue posible mediante una ruta previa hasta obtener el par diasteromerico de *N*,*N*-dibencilamino oxazolidinonas. Posteriormente, estas oxazolidinonas pasaron por tres etapas de reacción, la primera de acoplamiento (**4** y **5**), la segunda de hidrogenólisis (**6** y **7**) y la tercera de acetilación (**8** y **9**). Obtenidos los seis compuestos fueron evaluados *in vitro* contra *Hymenolepis nana* exhibiendo a los compuestos **6**, **7** y **9** con una potencia alta, con tiempos de parálisis y muerte más cortos encontrados en el antihelmíntico Praziquantel (20 y 30 min) a 20 mg/mL.

Palabras clave: Análogos de Linezólida, Actividad antiparasitaria, Síntesis estereoselectiva.

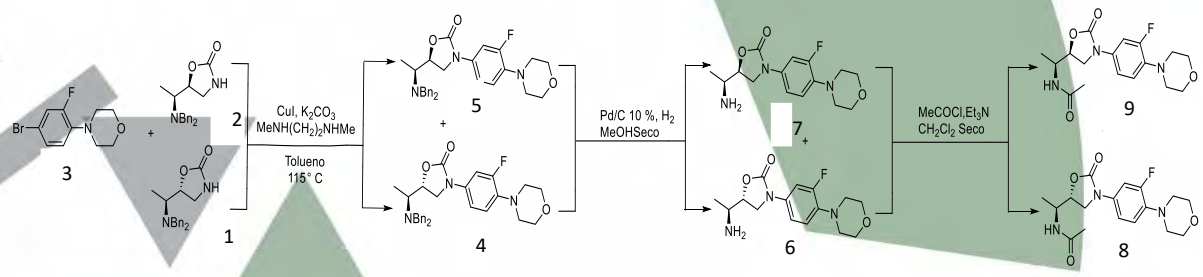
Introducción

La parasitosis intestinales son un problema de salud pública que afecta al 60% de población mundial. La himenolepiasis es la principal cestodiasis ocasionada por *Hymenolepis nana* e *Hymenolepis diminuta* y se considera una enfermedad desatendida que afecta a 175 millones de personas en todo el mundo. *H. nana* es un parásito capaz de completar su ciclo biológico dentro de un solo huésped. Presentándose con prevalencia mayor en países con clima tropical, afectando principalmente a niños en edad escolar, ancianos y adultos inmunodeprimidos. Además, en países con población de menores ingresos se asocia a hábitos de mala higiene. Comúnmente, esta es una enfermedad asintomática, pero su clínica se manifiesta con diarrea, dolor de estómago, dolor de cabeza, pérdida de peso y absorción deficiente de nutrientes. El praziquantel es la droga tradicionalmente utilizada para tratar la parasitosis intestinal o tisular por cestodos. Sin embargo, estudios recientes han revelado resistencia de *H. nana* al praziquantel, así como efectos secundarios hepatotóxicos, genotóxicos y cancerígenos.[1]

Linezólida es el primer antibiótico disponible comercialmente con estructura base de oxazolidinona.[2] Los compuestos de tipo oxazol han sido descritos como importantes moléculas bioactivas en la química medicinal, incluidas las propiedades antiparasitarias. Sin embargo, existen pocos estudios en la literatura centrados en la actividad antiparasitaria de Linezólida o análogos[1]. En este trabajo, se muestra el primer informe de compuestos relacionados con análogos de Linezólida con actividad antiparasitaria obtenidos de forma estereoselectiva.

Resultados y discusión.

Química: las oxazolidinonas **1** y **2** se prepararon siguiendo la metodología reportada anteriormente con rendimiento del 90 y 84%.[1-3] El acoplamiento de arilo de **3** con las oxazolidinonas **1** y **2** llevaron a obtener los análogos de Linezólida *N,N*-dibencilamina **4** y **5** con rendimiento de 75 y 70%, respectivamente. Luego, una reacción de hidrogenólisis permitió la síntesis de los derivados **6** y **7** amino libre con un rendimiento de 90 y 80%. Finalmente, los compuestos **6** y **7** se acetilaron para formar **8** y **9** con un rendimiento del 70 y 76%, respectivamente.[6] Los análogos **8** y **9** tienen alta estructura semejanza con Linezólida, pero con dos diferencias significativas, la presencia de dos centros quirales y un grupo metilo unido al sustituyente acetoamidometilo. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas como RMN, EM-IES, IR-TF, rayos X.



Esquema. Síntesis de análogos de Linezólida.

La actividad antiparasitaria *in vitro* de los análogos de Linezólida **4**-**9** a 20 mg/mL contra *H. nana* consistió en observar la movilidad y morfología del parásito en presencia del análogo correspondiente, como su viabilidad usando la tinción de Evans. Los compuestos **4** y **5** indujeron parálisis y muerte a los 20 y 60 min, respectivamente. El tiempo de muerte fue el doble que el observado con praziquantel (30 min). Los análogos **6** y **7** presentaron tiempos similares de parálisis (11 y 10 min, respectivamente) y muerte (21 min). Ambos compuestos mostraron una potencia mayor que el praziquantel. La tinción mostró daño morfológico en proglótidos grávidos, escólex y huevos causados por **6**. Estos efectos en el parásito no se observan con praziquantel y son importantes debido a que la persistencia de esta parasitosis está asociada con la unión del escólex al intestino y con la reinfección por los huevos maduros presentes en los proglótidos. En cambio, los análogos **8** y **9** tenían diferencias significativas en la actividad, el tiempo de muerte observado con **8** fue tres veces mayor que el de **9**. El análogo **9** fue el más activo contra *H. nana* con un tiempo de muerte de casi la mitad (18 min) encontrado con Praziquantel (30 min). Los análogos **7** y **9** (estereoisómeros *S*,*S*) fueron más activos que **6** y **8** (*R*,*S* estereoisómeros) inclusive a menores concentraciones, donde, la actividad de **8** disminuyó considerablemente. Los análogos más activos a menor concentración fueron **7** y **9**.

Metodología.

Acoplamiento *N*-arilo. En un matraz Schlenk se colocó **1** y **2** posteriormente se agregó CuI, K_2CO_3, **3** y *N,N*-dimetiletano-1,2-diamina disueltos en 25 mL de tolueno, se dejó a reflujo por 72 h, al término del tiempo indicado se agregaron 25 mL de agua desionizada para detener la reacción, se filtró en zeolita, se secó en Na_2SO_4, se filtró y eliminó el disolvente a presión reducida. Hidrogenólisis. En un matraz bola de 100 mL se colocó **4** y **5** junto con el catalizador Pd/C, 50 mL de metanol seco. La mezcla se agitó a temperatura ambiente en atmósfera de hidrógeno durante 24 h. Posteriormente se filtró y eliminó el disolvente a presión reducida para obtener el producto de desprotección amino libre. Acetilación se colocó **6** y **7** disuelto en DCM seco bajo atmósfera de argón a 78 °C. Se agregó gota a gota TEA, y se dejó en agitación durante 15 min. Posteriormente se adicionó una disolución de cloruro de acetilo gota a gota por 45 min a la misma temperatura. El disolvente fue separado por evaporación a presión reducida. Actividad antiparasitaria *in vitro* de los análogos de Linezólida. Las evaluaciones antiparasitarias se realizaron a una concentración que corresponde a la solubilidad de praziquantel (20 mg/mL) en medio de Hank. Los parásitos fueron expuestos a análogos de Linezólida o Praziquantel (control positivo) en placas estériles de 24 pocillos, 5 gusanos/pocillo en 1 mL de medio. Los parásitos en el medio de Hank se utilizaron como negativos control. Las placas fueron monitoreadas por microscopia óptica hasta 72 h; morfología, movilidad y vitalidad fueron registrados.

Conclusiones. Presentamos los primeros compuestos de tipo Linezólida con actividad antiparasitaria *in vitro* contra *Hymenolepis nana*. Los estudios demuestran su prometedor potencial como agentes antiparasitarios al ser más activos e inducen daños anatómicos no observado con praziquantel, fármaco comúnmente utilizado en el tratamiento de esta parasitosis. Cabe destacar que los análogos de Linezólida recién sintetizados preservar la integridad celular y la viabilidad metabólica de las células ARPE-19 lo que indica que no hay efectos citotóxicos *in vitro*. Estos análogos de Linezólida pueden representan una nueva alternativa terapéutica para el tratamiento de la infección causa por *H. nana*.

Referencias.

1. Alcántar-Zavala, E.; Hernández-Guevara, E-; Ochoa-Terán, A.; Montes-Ávila, J.; Estrada-Zavala, E. A.; Salazar-Medina, A. J.; Alday, E.; Cabrera, A.; Aguirre, G.; Miranda-Soto, V.; Velazquez, C.; Díaz-Camacho, S. P.; Medina-Franco, J. L. *Bioorg. Chem*. **2020**, *105*, 104359.

2. Cordova-Guerrero, J.; Hernández-Guevara, E.; Ramírez-Zatarain, S.; Nuñez-Bautista, M.; Ochoa-Terán, A.; Muñiz-Salazar, R.; Montes-Ávila, J.; López-Angulo, G.; Paniagua-Michel, A.; Nuño-Torres, G. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 5277-5291.

3. García-Olaiz, G.; Alcántar, E.; Ochoa, A.; Cabrera, A.; Muñiz, R.; Montes, J.; Laniado, R. *Bioorg. Chem* **2020**, *95*, 103483

ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE NUEVOS ANÁLOGOS DE LINEZÓLIDA

Estrada-Zavala, Edgar A.[(1)]; Alcántar-Zavala, Eleazar[(2)]; Ochoa-Terán, Adrián [(2)*]; Montes-Ávila, Julio [(1)].

[1]Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sin., México.[2]Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana, Tijuana, B.C., México. Email: ochoa@tectijuana.mx. [2]Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California Campus Tijuana, Tijuana, B.C., México.

Resumen. En este trabajo se presenta la síntesis estereoselectiva y la actividad antibacteriana de ocho compuestos análogos de Linezólida, obtenidos a través de la modificación química del aminoácido *L*-alanina. La obtención de las oxazolidinona (**1** y **2**) fue posible mediante una ruta previa de siete pasos. Posteriormente, estas oxazolidinonas pasaron por tres etapas de reacción, la primera de acoplamiento (**4** y **5**), la segunda de hidrogenólisis (**6** y **7**) y la tercera de acetilación (**8** y **9**). Obteniéndose ocho compuestos los cuales fueron evaluados *in vitro* contra cepas bacterianas diversas. El compuesto **2** resultó el más activo del estudio frente a seis bacterias Gram positivas de las cuales tres presentan resistencia (*S. aureus* 25923, *S. aureus* 5, *Streptococcus* grupo A 01, SARM-1, SARM-3 y SARM-5) con CMIs de 50 y 100 µg/mL.

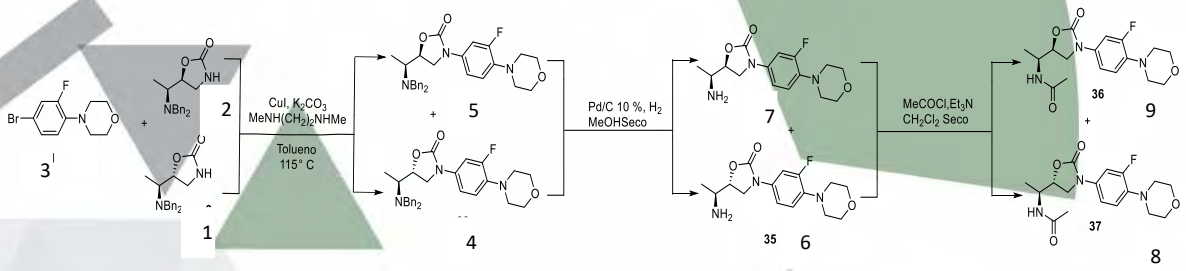
Palabras clave: Resistencia Bacteriana, Oxazolidinonas, Sintesis estereoselectiva

Introducción.

Las enfermedades producidas por bacterias resistentes son uno de los principales problemas de salud pública a nivel mundial. La resistencia bacteriana es debido principalmente al uso desmedido e irracional de los antibióticos en los últimos 70 años, haciendo que los tratamientos convencionales sean ineficaces. Este tipo de infecciones generan aproximadamente 17 millones de muertes al año.[1] Entre las bacterias resistentes aisladas con frecuencia mayor en el ser humano se encuentra *Staphylococcus*. *aureus*, esta provoca infecciones en la piel y tejido blandos, además de neumonía y endocarditis. Actualmente se conoce un número amplio de cepas de *S. aureus* que presentan el fenómeno de resistencia, principalmente a meticilina (SARM). [1]

Linezólida, es el primer antibiótico disponible comercialmente con estructura base de 1,3-oxazolidin-2-ona. Este medicamento es utilizado en el tratamiento de infecciones nosocomiales causadas por bacterias Gram positivas multirresistentes inhibiendo la síntesis de proteínas bacterianas por intercalación entre las subunidades ribosómicas 30S y 50S.[3] Sin embargo, actualmente se tiene el conocimiento de un número importante de bacterias que han generado resistencia a este medicamento. Por lo que, una alternativa a este problema es la generación de compuestos nuevos análogos de Linezólida, compuestos importantes a ser candidatos en el tratamiento de enfermedades provocadas por bacterias fármaco-resistentes.[1, 2] En este trabajo se sintetizaron análogos de Linezólida, que mostraron actividad frente a diversas cepas bacterianas destacando cepas que presentan el fenómeno de resistencia.

Resultados y discusión. Química: Las oxazolidinonas **1** y **2** se prepararon de acuerdo a la metodología previamente reportada en nuestro grupo de investigación con rendimientos del 90 y 84%, respectivamente.[1] El acoplamiento del grupo arilo **3** con las oxazolidinonas **1** y **2** llevaron a obtener los análogos de Linezólida *N,N*-dibencilamina **4** y **5** con rendimiento de 75 y 70%, respectivamente. Luego, una reacción de hidrogenólisis permitió la síntesis de los derivados **6** y **7** amino libre con un rendimiento de 90 y 80%. Finalmente, los compuestos **6** y **7** se acetilaron para formar **8** y **9** con un rendimiento del 70 y 76%, respectivamente. Los análogos **8** y **9** tienen alta estructura semejante con Linezólida, pero con dos diferencias significativas, la presencia de dos centros asimétricos y un grupo metilo unido al sustituyente acetoamidometilo (Esquema 1). Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas como RMN, EM-IES, IR-TF, rayos X.



Esquema 1. Ruta de síntesis para la preparación de análogos de linezólida

La actividad antibacteriana *in vitro* de las dibencilaminooxazolidinonas **1** y **2**, además de los análogos de linezólida **4-9** fue evaluada frente a bacterias Gram positivas y Gram negativas a 100 µg/mL empleandose Linezólida como control positivo. Los compuestos activos a esta concentración fueron **1**, **2**, **5** y **6**, solo frente a cepas Gram positivas. Este resultado nos indica un mecanismo de acción similar a Linezólida. El compuesto **1** con configuración *anti* (*R,S*) fue activo contra *Streptococcus* grupo A y la cepa de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, mientras su diasterómero **2** (*S,S*) fue activo contra un número mayor de bacterias siendo *Streptococcus* 01 del grupo A, *Staphylococcus aureus* 05, ATCC 25923 *Staphylococcus aureus* 05, MRSA-03 y MRSA-01 las bacterias sensibles. Resultado que demuestra la importancia del acomodo espacial de sus sustituyentes al momento de interaccionar con su diana y ejercer la actividad. Los análogos **5** y **6** fueron activos solo contra *Staphylococcus aureus* 05. Posteriormente, se evaluó la actividad antibacteriana a concentraciones menores. Los resultadoso obtenidos en concentraciones menores a 100 µg/mL no lograrón generar la actividad deseada. Las oxazolidinonas **1** y **2** solo inhibieron el

crecimiento de la cepa de *Streptococcus* 01 del grupo A en su concentración mayor (50 µg/mL). Por su parte, los análogos **5** y **6** mostraron actividad sólo contra *Staphylococcus aureus* 05 a 50 µg/mL.

Metodología.

Acoplamiento *N*-arilo. En un matraz Schlenk se colocó **1** y **2** posteriormente se agregó CuI, K_2CO_3, **3** y *N,N*-dimetiletano-1,2-diamina disueltos en 25 mL de tolueno, se dejó a reflujo por 72 h, se filtró en zeolita, se secó en Na_2SO_4, se filtró y eliminó el disolvente a presión reducida. Hidrogenólisis. En un matraz bola de 100 mL se colocó **4** y **5** junto con el catalizador Pd/C, 50 mL de metanol seco. La mezcla se agitó a temperatura ambiente en atmósfera de hidrógeno durante 24 h. Posteriormente se filtró y eliminó el disolvente a presión reducida para obtener el producto de desprotección amino libre. Acetilación. En un matraz de 100 mL se colocó **6** y **7** disuelto en DCM seco bajo atmósfera de argón a 78 °C. Se agregó gota a gota TEA, y se dejó en agitación durante 15 min. Posteriormente, se adicionó una disolución de cloruro de acetilo gota a gota por 45 min a la misma temperatura. El disolvente fue separado por evaporación a presión reducida. La actividad antibacteriana de los compuesto se evaluó según las directrices de CLSI. Empleando el método de microdilución en caldo para determinar las CMI. Todas las bacterias se cultivaronen medio TSA. El cultivo entre 18 a 20 h se llevo 10^8 UFC/mL. Los cultivos bacterianos se diluyeron a 10^6 UFC/mL en medio de caldo Muller-Hinton y luego se usaron para determinar la actividad antibacteriana en una caja tipo ELISA de 96 pocillos donde al interaccionar con los compuestos posterior a 18 h, la ausencia de turbidez o generación de boton mostrará compuestos activos.

Conclusiones. Los resultados obtenidos en este estudio demostrarón que la síntesis de analogos de Linezólida pueden contribuir en la lucha contra las infecciones bacterias inclusive con el fenómeno de resistencia. De los ocho análogos evaluados en nuestro estudio cuatro (**1**, **2**, **5** y **6**) presentaron actividad antibacteriana *in vitro* frente bacterias Gram positivas. Siendo **2**, compuesto con configuración química *sin (S,S*), el que mostró una actividad mayor y efecto sobre bacterias resistentes. Además, la síntesis estereoselectiva demuestra que el acomodo espacial de sus sustituyentes es importante al momento de ejercer el efecto biológico.

Referencias.

1. García-Olaiz, G.; Alcántar, E.; Ochoa, A.; Cabrera, A.; Muñiz, R.; Montes, J.; Laniado, R. *Bioorg. Chem* **2020**, 95, 103483.
2. Alcántar-Zavala, E.; Hernández-Guevara, E.; Ochoa-Terán, A.; Montes-Ávila, J.; Estrada-Zavala, E. A.; Salazar-Medina, A. J.; Alday, E.; Cabrera, A.; Aguirre, G.; Miranda-Soto, V.; Velázquez, C.; Díaz-Camacho, S. P.; Medina-Franco, J. L. *Bioorg. Chem*. **2020**, *105*, 104359.
3. Córdova-Guerrero, J.; Hérnadez-Guevara, E.; Ramírez-Zatarain, S.; Nuñez-Bautista, M.; Ochoa-Terán, A.; Muñiz-Salazar, R.; Montes-Ávila, J.; López-Angulo, G.; Paniagua-Michel, A.; Nuño-Torres, GA. *Int. J. Mol. Sci*. **2014**, *15*, 5277-5291.

PREPARACIÓN DE RESINAS QUELANTES A BASE DE LA RESINA DE MERRIFIELD Y AMINAS BIDENTADAS PARA ELIMINAR METALES PESADOS DEL AGUA

Villa Reyna, Ana Laura [(1)*], Aguilar Martínez, Milagros del Rosario [(1)], Gálvez Ruíz, Juan Carlos [(2)], Santacruz Ortega, Hisila [(3)], Ochoa Terán, Adrián [(4)]

[1]*Departameto de Ciencias Químico Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Sonora.*
Email: milagros.aguilar@unison.mx
[2]*Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora*
[3]*Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora*
[4]*Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana.*

Resumen:
Objetivo. Preparar resinas quelantes (RQ) para la eliminación de metales pesados del agua. **Materiales y métodos**. Se sintetizaron tres RQ a partir de la resina de Merrifield y 1,2-fenilendiamina (**1a**), 2,2-dipiridilamina (**1b**) y 2-(aminometil)piridina (**1c**). Se formaron 12 complejos con los metales Ag^{+1}, Cu^{+2}, Fe^{+2} y Pb^{+2}. Se determinó selectividad y sensibilidad de los complejos por fluorescencia, así como la retención del metal y reusabilidad de las RQ por Uv-Vis. **Resultados. 1a** es selectiva para plata, con 93.23% de retención de metal a pH7 y 10 ciclos de reusabilidad. **1b** es selectiva para cobre, 11.11% de retención a pH5 y reusable durante 5 ciclos.**1c** tiene selectividad por fierro, 24.11% de retención a pH2 y reusabilidad de 3 ciclos.

Palabras claves: resina quelante, metales pesados, cáncer, sensor.

Introducción:

La contaminación por metales pesados (EPT) es un problema que va en aumento debido a actividades humanas como la minería. En México, Sonora es uno de los estados que más desarrollan dicha actividad. Derivado de ello, se han presentado graves desastres ambientales con efecto a nivel molecular al provocar la bioacumulación de EPT en los organismos, y a su vez la asociación de niveles elevados de esos elementos con altos índices de cáncer [1].

La obtención de sistemas nuevos y mejores para la detección de los EPT es de importancia vital para mantener sus concentraciones por debajo de los límites permitidos. El uso de sensores químicos obtenidos mediante Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS), empleando la resina de Merrifield unida a un ligante como son las aminas bidentadas, son una estrategia acertada en la detección de los EPT para evitar la bioacumulación de dichos metales en los organismos y el medio ambiente [2-3].

Resultados y discusión:

Se obtuvieron tres RQ (**1a**,**1b** y **1c**) y 12 complejos metálicos derivados de **1a, 1b y 1c** con los cationes Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} y Pb^{2+}, con rendimientos de reacción del 95-99% al tercer protocolo. Los

distintos procesos de caracterización nos permitieron corroborar el soporte de la resina con el ligante, así como que la morfología de las RQ no sufrió cambios o deformaciones en su estructura.

Después de todos los ensayos realizados, la RQ **1a** muestra mayor afinidad por Ag^{+} con un 84% de retención de catión en un pH 7, con una reusabilidad de 10 ciclos con un promedio de retención del 74%. **1b** presentó una tendencia de coordinación mayor por Cu^{2+} con 11% de retención a pH 5 y una reusabilidad de cinco ciclos. Y **1c** se mostró afín por Fe^{3+} con un 22% en pH 2 de retención con capacidad de reutilización de tres ciclos (Figura 1).

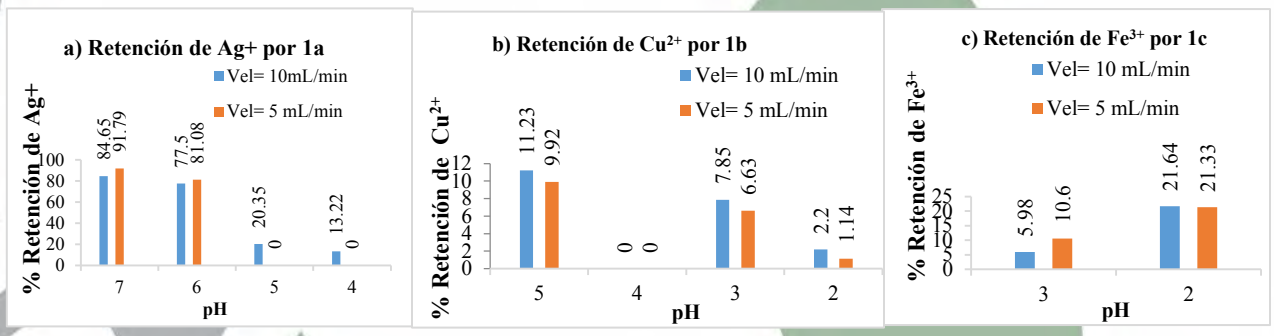


Figura 1. Determinación del porcentaje de retención de catión de las resinas quelantes por la prueba de columna.

Metodología:

Se empleó la Síntesis Orgánica

Materiales y métodos:

Síntesis y caracterización de RQ y complejos metálicos (CM). Se realizó siguiendo la ruta de la Figura 2. La caracterización se realizó por infrarrojo (IR), espectroscopia de fluorescencia y microcopia electrónica de barrido (SEM).

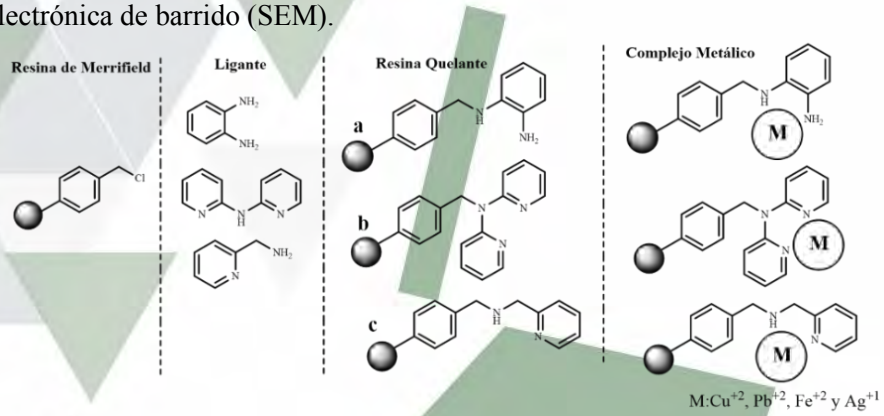


Figura 2. Ruta de síntesis para la obtención de RQ y CM.

Análisis de selectividad y sensibilidad de las RQ. Se prepararon soluciones metálicas a 10 Mm y con una bomba peristáltica se hicieron pasar a una velocidad de 2 mL/min por una celda de

flujo donde se encontraba compactada 0.1g de la RQ. Mientras la solución pasaba se realizaron lecturas de fluorescencia cada 2min durante 82min para el ensayo de selectividad, y cada 5 min hasta generar la saturación de la RQ para el ensayo de sensibilidad.

Ensayo de cuantificación de metal residual. Se utilizó la prueba de columna, se prepararon soluciones metálicas a 10ppm a diferentes pH y posteriormente se empacaron columnas de vidrio de 6 cm de longitud con 0.1g de la RQ. Con una bomba peristáltica se hizo pasar un volumen de 20 mL de las soluciones preparadas a un flujo constante de 10 y 5 mL/min. La solución inicial y la residual se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis.

Ensayo de reusabilidad de las resinas quelantes. El ensayo es semejante al anterior, solo qu al finalizar se pasaron 5 mL de ácido nítrico al 5% y después 20 mL/ de agua desionizada para limpiar la resina. Este proceso se repitió 10 veces bajo las mismas condiciones entre corrida y corrida. Los resultados se obtuvieron por espectroscopia UV-Vis.

Conclusiones:

Debido a su capacidad de retención y reusabilidad, la resina quelante **1a** resultó ser la más eficiente de las resinas quelante sintetizadas.

El rango de pH donde son eficientes estas resinas quelantes les permitirá trabajar tanto en aguas residuales mineras, principalmente **1b** y **1c,** así como **1a** para aguas de consumo humano.

El uso de estas resinas quelantes para detectar y retener los cationes plata, cobre, hierro y plomo ayudaría a disminuir la contaminación generada por estos EPT, lo cual podría contribuir en la disminución del índice de casos de padecimientos provocados por la presencia elevada de estos elementos en el medio ambiente.

Referencias:

[1]López-Abente, G., Locutura-Rupérez, J., Fernández-Navarro, P., Martín-Méndez, I., Bel-Lan, A., Núñez. O. *Salud Ambiron Geochem,* **2018**, *40*(1), 283-294.

[2] Aguilar-Martínez, M., Vargas-Durazo, J., Ochoa-Lara, K., Santacruz-Ortega, H., Gálvez-Ruiz, J.C., *Anorg. Allg*. Chem., **2013**, *639* (7),1166-1172.

[3] Mandal, S., Pankajakshan, A., Kuznetsov, D. *Inorg. Chem*, **2018**, *58*(2),1377-1381.

COPPER PHOSPHATE-BASED MATERIALS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Mendo-González, Evelyn [(1)]; Cruz-Ortiz, Brenda [(1)*]; López-Badillo, Claudia [(1)]; Múzquiz-Ramos, Elia [(1)]

[(1)] *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila*
Email: b.cruz@uadec.edu.mx

Abstract: This work presents the synthesis by precipitation of copper phosphate materials. Their crystalline composition was analyzed by X-ray powder diffraction, which showed phosphate salts with metals such as copper, potassium, and sodium. The samples were tested against Gram-negative *Escherichia coli,* demonstrating growth inhibition with low phosphate concentrations.

***Keywords*:** Copper, phosphate, *E. coli*, antibacterial

Introduction

Infections by bacteria, viruses, or parasites are topics of big concern around the world. For several years many research groups have focused on developing inorganic or organic materials with antimicrobial properties. Even though the pandemic by COVID-19 that we are facing has promoted the development of antiviral disinfectants and materials, there are still niches for the study of compounds with attributes to control the dissemination of these kinds of infections. As it is well-known, copper and its alloys have antibacterial and antiviral properties [1]. On the other hand, polyphosphates and various types of sodium phosphates have shown antibacterial behavior [2], and recently a study indicated antiviral activity of polyphosphates against SARS-CoV-2 [3].

This work aims to study copper phosphates using non-toxic chemicals and mild reaction conditions and evaluate their antibacterial activity against a Gram-negative bacterium. Different phosphates were obtained by precipitation, but the main phase in each sample was $Cu_4H(PO_4)_3{\cdot}3H_2O$.

Materials and methods

Synthesis

$CuSO_4{\cdot}\ 5H_2O$ (60mM or 120 mM, Jalmek) and phosphate buffer solution (PBS, Sigma-Aldrich) pH 7.2 at 0.1 or 0.2 M were mixed in a volume ratio of 1:13.5, 1:14.4, 1:25, or 1:150 (Table 1) after a precipitate was formed the solutions were stored at 4°C for 72 h. Then washed three times by centrifugation at 4000 rpm and finally dried at 37°C for 24 h.

Table 1. Different variables tested in the syntheses.

Sample	$CuSO_4{\cdot}\ 5H_2O$ (mM)	PBS (M)	Vol. ratio	Sample	Vol. ratio
M4	120	0.1	1:25	M15	1:13.5

M7	60	0.2	1:25	M14	1:13.5
M10	120	0.2	1:25	M16	1:13.5
M11	120	0.2	1:75	M17	1:14.5
M12	120	0.2	1:150		
M13	60	0.1	1:13.5		

Characterization

The samples were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD, Panalytical, Empyrean) from 10 to 80 2Θ angles with Cu Ka radiation at 30 mA and 40 kV.

Inhibition test

An inoculum of *E. coli* K-12 (ATCC 25404) at a concentration of 0.5 of McFarland standard was used to inoculated Petri dishes with Muller-Hinton agar. Then 10 mg of the samples synthesized were impregnated on disk filter papers, put on the inoculated agar, and incubated at 37°C for 18 h. All the procedure was made with sterilized materials and conditions. Finally, the inhibition zones were measured.

Results and discussion

The powders obtained had a blue color. Fig. 1 shows the XRD patterns of samples M10, M13, and M17.

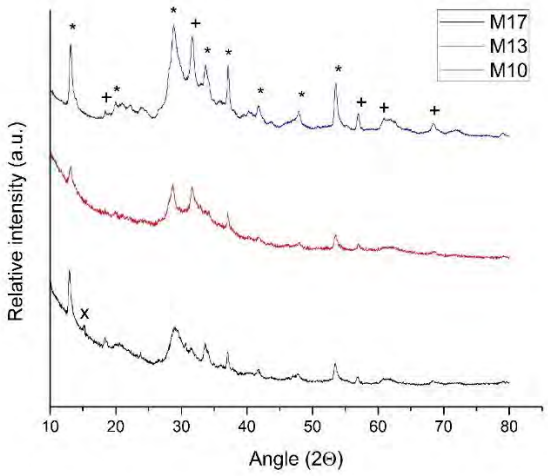


Figure 1. XRD patterns of M10, M13, and M17. (*) $Cu_4H(PO_4)_3 \cdot H_2O$, (+) $KCuPO_4 \cdot H_2O$, and (x) $Na_4Cu(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$.

M10, M13, and M17 gave inhibition halos against *E. coli* of 2 mm compared to those obtained with the samples M4, M7, M11, M12, M13, M14, M15, and M16 with only ≈1 mm of inhibition (Fig. 2). The phases found were copper hydrogen phosphate hydrate ($Cu_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$) as the primary phase, potassium copper phosphate hydrate ($KCuPO_4 \cdot H_2O$), and sodium copper phosphate hydrate ($Na_4Cu(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$) that correspond to the ICDD cards No. 31-0458, 30-0933, and 38-0112, respectively. Ramesh et al. (2015) found the antibacterial activity of $Cu_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ against *S. aureus*, *B. cereus*, *E. coli*, and *Salmonella* [4]. This study suggests that this kind of compound is effective against several Gram-positive and Gram-negative bacteria.

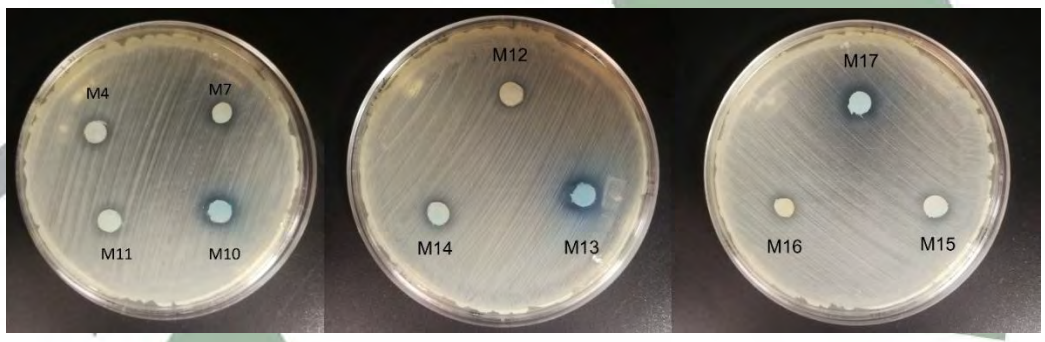


Figure 2. *E. coli* inhibition test with M4, M7, M10, M11, M12, M13, M14, M15, M16, and M17 samples.

Conclusions

Copper phosphates are good candidates as materials with antibacterial properties. The powders studied in this work were synthesized under mild conditions and not expensive reactants. All the samples showed inhibition against *E. coli*. However, other concentrations of copper phosphates should be tested to reach higher inhibition than the observed in this work.

References

(1) EPA Press Office. EPA Registers Copper Surfaces for Residual Use Against Coronavirus https://www.epa.gov/newsreleases/epa-registers-copper-surfaces-residual-use-against-coronavirus (accessed: 2021/08/20).

(2) Lorencová, E.; Vltavská, P.; Budinský, P.; Koutný, M. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2012**, 47 (14), 2241–2245. https://doi.org/10.1080/10934529.2012.707544.

(3) Ferrucci, V.; Kong, D. Y.; Asadzadeh, F.; Marrone, L.; Boccia, A.; et. al. *Sci. Signal.* **2021**, 14 (690). https://doi.org/10.1126/scisignal.abe5040.

(4) Ramesh, S.; Giribabu, K.; Kumar, S. P.; Manigandan, R.; Narayanan, V. *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, 7 (5), 793–797.

ESTUDIO Y ANÁLISIS TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEJOS HETEROLÉPTICOS DE CU(I) BASADOS EN FENANTROLINA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES TIPO GRÄTZEL

Soto-Acosta, Samuel Guadalupe [(1)];Höpfl, Herbert [(3)]; Miranda-Soto, Valentín [(2)]; Reynoso-Soto, Edgar Alonso [(2)];Cruz-Enríquez, Adriana [(1)]; Baldenebro-López, Jesús Adrián [(1)]; Campos-Gaxiola, José de Jesús [(1)*]

[(1)]*Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Prol. Ángel Flores S/N. Fracc. Las Fuentes, C.U., Los Mochis, Sinaloa. E-mail: samuel.soto.fim@uas.edu.mx*

[(2)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana Apartado Postal 1166, C.P. 22000, Tijuana, Baja California, México.*

[(3)]*Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

***Resumen*:** Se sintetizó cuatro nuevos complejos heterolépticos de Cu(I) los cuales fueron caracterizados mediante IR, ^{1}H-RMN y rayos-X de monocristal. Los compuestos presentaron interesantes propiedades fotofísicas que fueron estudiadas experimentalmente por espectroscopia UV-Vis, mientras que los cálculos teóricos se realizaron empleando TD-DFT (M06/6-31g(d)+DZVP). Los cuatro complejos exhibieron absorción en el visible de 390-420 nm, asociada a transferencias de carga metal-ligando (TCML), lo que indica que dichos complejos pueden usarse como co-sensibilizadores en DSSC. Mediante los estudios realizados, se observa que la banda correspondiente a la TCML se desplaza hacia el rojo al aumentar la distorsión de la geometría tetraédrica (menor τ_4). Por último, los espectros de absorción teóricos mostraron gran similitud con los experimentales con desplazamientos de la banda TCML hacia menor energía al disminuir el ángulo P−Cu−P.

***Palabras clave*:** Cu(I), Fenantrolinas, DSSCs, Grätzel, TD-DFT.

Introducción.

Recientemente, las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSCs, por sus siglas en inglés) o celdas Grätzel, han sido de gran interés ya que ofrecen la posibilidad de generar energía limpia y a bajo costo debido a su gran potencial de captación de luz solar.[1] En esta área, los complejos de Ru(II) como el N719, N3 o N749 son los principales exponentes.[2] Sin embargo, la toxicidad y alto costo del rutenio ha impulsado la búsqueda de sensibilizadores más económicos y amables con el ambiente. Los complejos heterolépticos de Cu(I) de la forma $[Cu(NN)(PP)]^{+}$ (donde NN = moléculas piridínicas y PP = moléculas basadas en fosfinas) han demostrado poseer absorción en el visible.[3] Tal propiedad ofrece la posibilidad de emplearlos como co-sensibilizadores en DSSCs en conjunto con complejos de Ru(II) tras compensar el déficit de recolección de luz de 350 y 450 nm de éstos últimos [4]. En este sentido se tendría una mejora en la eficiencia de la celda, una reducción de su costo y con mayor amabilidad con el ambiente. En este trabajo se exponen los resultados de la caracterización por difracción de rayos-X de monocristal, espectroscopia de IR, ^{1}H-RMN y ^{31}P-RMN de los complejos $[Cu(I)(L)(bdppet)]PF_6$ (**1**) (L = 5,6-epoxi-5),6-dihidro-1,10-fenantrolina y bdppet = *cis*-1,2-bis(difenilfosfina)etileno), $[Cu(I)(L)(bdppp)]PF_6$ (**2**) (bdppp = 1,3-bis(difenilfosfina)propano), $[Cu(I)(L)(bdppb)]PF_6$ (**3**) (bdppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano) y $[Cu(I)(L)(xantphos)]PF_6$ (**4**) (xantphos = 4,5-bis(difenilfosfina)-9,9-dimetilxantato). Además, se exploran sus propiedades fotofísicas empleando UV-Vis, apoyándose en cálculos teóricos vía TD−DFT (M06-31g(d)+DZVP).

Resultados y discusión

Se efectuó la caracterización IR de los complejos **1**-**4**, presentando señales vibracionales en los siguientes intervalos de frecuencia: 1574-1568 cm^{-1} (C=N), 1100-1098 cm^{-1} (P−C) y 847-832 cm^{-1} (P−F). La formación de los complejos se sugiere debido al desplazamiento a mayor número de onda de 15 a 9 cm^{-1} de la vibración del enlace C=N respecto al ligando libre (1559 cm^{-1}), lo cual indica la coordinación del ligando con el átomo de cobre; así como por la vibración P−C a mayor energía (≈ 2 cm^{-1}) en relación a la fosfina libre, lo cual manifiesta su coordinación al centro metálico. La obtención de los complejos y su estabilidad en solución se confirmó por ^{1}H-RMN. Para todos los complejos se tienen tres señales entre 8.8 y 7.5 ppm, que integran para seis de los ocho hidrógenos de L y se desprotegen 0.14-0.50 ppm respecto al ligando libre en respuesta a la coordinación de L con el átomo de cobre. Los dos hidrógenos del grupo epóxido se aprecian de 5.0 a 4.7 ppm. Los hidrógenos aromáticos de fosfina aparecen como multipletes de 7.5 a 6.5 ppm integrando para 20 átomos en los complejos **1**-**3** así como 26 en **4**. Éstos grupos de multipletes se desplazan a campo bajo de **4** a **2** conforme disminuye el número de átomos del quelato bidentado de la fosfina, es decir, con el aumento de la rigidez en dicha región. A campo alto de 3.0 a 2.0 ppm, se aprecian los hidrógenos alifáticos de fosfina. Mediante difracción de rayos-X de monocristal, se obtuvo las estructuras moleculares de **2** y **4**. En ambos compuestos el centro metálico se tetracoordinó con el ligando fenantrolina y una fosfina (bdppp en **2** y xantphos en **4**) presentando una geometría tetraédrica distorsionada. A partir de los ángulos mayores de la esfera de coordinación de cada compuesto se estimó la distorsión de la geometría tetraédrica (τ_4).[5] Los valores sugieren un aumento de la distorsión de la geometría al pasar de **4** (τ_4 = 0.82) a **2** (τ_4 = 0.81) lo cual concuerda con la disminución del ángulo P−Cu−P. Lo anterior fue confirmado por las estructuras de mínima energía obtenidas por DFT (τ_{4DFT} = 0.69 (**1**), 0.73 (**2**), 0.88 (**3**) y 0.83 (**4**), **Figura 1**). Tales estructuras despliegan la misma geometría que las experimentales con diferencias menores a ≈ 0.06 Å en los enlaces Cu−P e inferiores a ≈ 0.04 Å en los enlaces Cu−N; así mismo presentaron errores menores a ≈ 1.40° y ≈ 1.56° en los ángulos P−Cu−P y N−Cu−N.

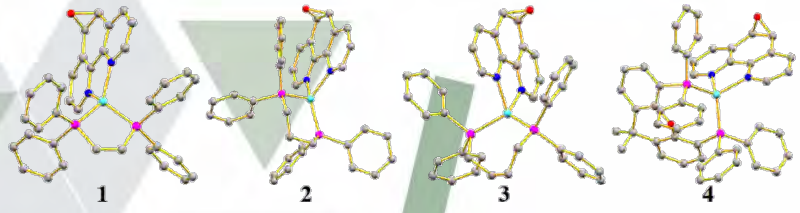


Figura 1. Estructuras moleculares de los complejos de Cu(I). Las correspondientes a **2** y **4** fueron obtenidas por rayos-X de monocristal; mientras tanto las de **1** y **3** fueron optimizadas mediante DFT.

Todos los complejos de Cu(I) presentaron absorción de baja energía atribuida a transferencias de carga metal-ligando (TCML) en la región visible de 390-420 nm, lo cual en su potencial uso en DSSCS, compensa la falta de absorción de los complejos de Ru(II) en la región del espectro visible. Tales bandas se desplazan hacia el rojo (λ = 392 nm (**4**), 407 nm (**3**), 419 nm (**2**) y 420 nm (**1**)) como consecuencia del aumento de la rigidez asociada al centro metálico concordando con la disminución de τ_4.[5] Empleando DFT dependiente del tiempo (TD-DFT), nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP, se obtuvo los espectros de absorción teóricos preservando gran similitud con los experimentales. Dichos resultados demuestran que el desplazamiento al rojo de la banda TCML es producto del aumento de la energía del orbital HOMO, lo cual ocurre a medida que el ángulo

P−Cu−P disminuye en la serie. Las transiciones electrónicas HOMO → LUMO de los complejos mostraron una brecha de energía corta, un orbital HOMO menor que el potencial de reducción del electrolito y un orbital LUMO mayor que la banda de conducción del TiO_2, lo cual es adecuado para su uso en DSSC.

Materiales y métodos

Los cuatro complejos fueron sintetizados a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas normales bajo la misma ruta de síntesis. Partiendo de una solución del ligando 5,6-epoxi-5,6-dihidro-1,10-fenantrolina L disuelto en 4mL de CH_2Cl_2 con un equivalente de hexafluorofosfato tetrakis(acetonitrilo) de cobre(I), se incorporó un equivalente de la correspondiente fosfina (bdppet, bdppp, bdppb o xantphos para **1-4** en ese orden), dando lugar a una disolución amarilla homogenea. La solución se dejó reaccionar por una hora, seguido se llevó a sequedad y redisolvió en CH_2Cl_2 para obtener cristales color amarillo de cada complejo vía difusión gaseosa CH_2Cl_2/Et_2O.

Conclusiones

El empleo de diferentes tipos de fosfinas como co-ligandos en el sistema [Cu(N^N)(P^P)], permite modificar el ángulo P−Cu−P, lo que hace que los complejos heterolépticos de Cu(I) mejoren la absorción de luz en la región del visible, lo cual es de interés en el diseño de sensibilizadores para DSSCs. Por último, para todos los complejos el LUMO se encuentra sobre la banda de conducción del TiO_2 y el HOMO debajo del potencial redox del electrolito, posibilitando su uso como co-sensibilizadores en DSSCs.

Referencias

1 Gong J.; Sumathy K.; Qiao Q. and Zhou Z. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 234–246.
2 Preat J.; Jacquemin D. and Perpète E. A. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 891–904.
3 Zhang Y.; Schulz M.; Wächtler M.; Karnahl M. and Dietzek B. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *356*, 127–146.
4 Cole J. M.; Pepe G.; Al Bahri O. K. and Cooper C. B. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7279–7327.
5 Barnsley J. E.; Scottwell S. O.; Elliott A. B. S.; Gordon K. C. and Crowley J. D. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8184–8192.

MONONUCLEAR AND TETRANUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES BEARING AMINO ACID SCHIFF BASE LIGANDS: STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND CATALYTIC APPLICATIONS

López-Gastélum, Karla A.[(1)]; Velázquez-Contreras, Enrique F. [(2)]; Rocha-Alonzo, Fernando [(2)*]
[(1)]*Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.*
[(2)]*Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad de Sonora.*
Email: fernando.rochaalonzo@unison.mx

Abstract: The synthesis and characterization of two new copper(II) complexes derivated from glycine – Schiff base ligand are reported. The copper(II) complexes structures were determined by single crystal X-ray diffraction (SCXRD), showing a mono-nuclear hydrated complex and a tetranuclear anhydrous metallocyclic complex. Results on vibrational, electronic, and paramagnetic spectroscopies, as well as thermal analysis, were consistent with the crystal structures. The catalytic applications for both complexes were evaluated in the cyclopropanation reaction, finding a high diasteroselectivity.

Keywords: Copper complex, polynuclear complex, metallocyclic cyclopropanation, amino acid ligand, glycine ligand.

Introduction

Schiff bases are compounds carrying imine or azome-thine functional group (–C=N–); they represent an important class of starting materials in the industrial syn-thesis of high-value products [1]. These compounds by themselves, and their metallic complexes, have a broad range of biological activities such as anti-inflammatory, antibacterial, antifungal, antiparasitic, antiproliferative, and antiviral (including anti-HIV and anti-covid) properties [2,3]. Compounds bearing imine group are distinguished by their simple and easy synthesis; this fact, and their capability to form complexes with different metals, have caused Schiff bases to be considered as "privileged ligands" [4,5]. The azomethine group is formed by the condensation of a carbonyl group from an aldehyde or ketone and a primary amine; it is possible to obtain a very wide variety of Schiff bases, depending on the raw materials. In this work, we used 2'-hydroxyacetophenones as carbonyl group sources; salicylaldehyde kind compounds are common chemical raw materials, where hydroxyl and carbonyl groups are in adjacent position, giving these materials very useful strong chelating coordination properties [6,7]. Regarding the primary amine group, we were interested in using amino acids, which provide one or two additional coordination sites. The design of ligands based on or inspired by biomolecules could also be envisioned; indeed, this would lead to optically active compounds with (potential) high stereo-selectivity, which is a very significant chemical aspect and, possibly, low toxicity [8,9]. Thus, interested in exploring the chelating capability of this kind of ligands, in this work we are reporting two copper Schiff base complexes,

whose crystalline structures have not been previously informed. Additionally, catalytic activity on olefin cyclopropanation was evaluated; compounds containing a cyclopropane unit play a crucial role in both synthetic and pharmaceutical chemistry due to the high reactivity and biological properties of the three-membered ring [10–12].

Results and discussion

The copper(II) complexes were prepared using a one-pot synthesis strategy, based on a previously reported methodology [13]. Crystals of both complexes suitable for X-ray diffraction were obtained. The crystallographic analysis shown two new structures: CuL_{NO2} is the copper(II) complex derived from L_{NO2} and showed a monomeric structure, while the complex derived from L_{CH3}, CuL_{CH3}, showed a tetrameric structure. The spectroscopic studies, as well as the results of the thermal analysis, were consistent with the found structures. Regarding the catalytic activity, high trans / cis ratios were obtained.

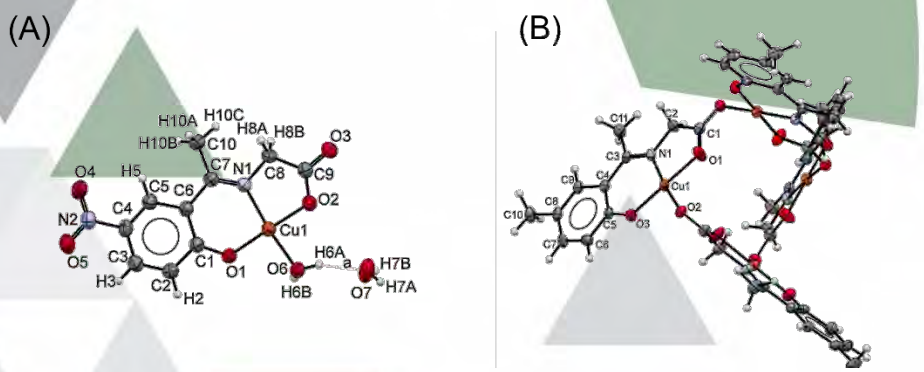


Figure 1. ORTEP drawing of complex CuL_{NO2} (A), and complex CuL_{CH3} (B) showing the atom numbering scheme and the thermal motion ellipsoids (50% probability level) for the non-hydrogen atoms.

Materials and methods

The copper(II) complexes were prepared using a one-pot synthesis strategy. 2'-hydroxy-5'-nitroacetophenone (181 mg, 1 mmol), or 2'-hydroxy-5'-methylacetophenone (150 mg, 1 mmol), dissolved in 10 mL of methanol, was added to a hot methanolic solution (20 mL) containing a mixture of sodium methoxide (54 mg, 1 mmol) and glycine (75 mg, 1 mmol). The reaction mixture was overnight refluxed; the ligands formed in this step were named LNO2 and LCH3, according to the starting ketones used. Copper sulfate pentahydrate (250 mg, 1 mmol, in 10 ml of methanol) was added and the reflux was maintained overnight; the reaction mixture was cooled to room temperature and filtered to remove any precipitate; suitable single crystals for structure

determination by X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the mother liquors; the copper(II) complex formed in this final step were named CuL_{NO2} and CuL_{CH3}, respectively. CuL_{NO2}. Yield: 95%; m.p. 217-218 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3065br, 1601vs, 1433m, 1382m, 1484s and 1324vs. CuL_{CH3}. Yield: 82 %; m.p. 233-235 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1605vs, 1452m, 1305m (br, broad; vs, very strong; s, strong; m, medium).

Conclusions

Two new Schiff base - copper(II) complexes derived from the amino acid glycine were synthesized. The crystal structure revealed a relatively common monomeric hydrated structure; however, a less common anhydrous tetrameric structure was also found. Further research into how or why one structure is preferred over another is required. The characterization was complemented with techniques that do not require suitable crystals, to provide data that allow correlation; the spectroscopic studies, as well as the results of the thermal analysis, were consistent with the found structures. The results from the evaluation of the catalytic activity were promising, obtaining a high *trans/cis* ratio, which may be relevant for the design of new catalysts for different chemical transformations.

References

[1] G. Q. Zhao, D. M. Tian, Y. J. Han, L. W. Xue, Q. L. Peng, [1] G. Kumar, D. Kumar, S. Devi, R. Johari, C. P. Singh, Eur. J. Med. Chem. 2010, 45, 3056–3062.

[2] M. K.-E.-Z. and M. M. A. Sadia Afrin Dalia, Farhana Afsan, Md. Saddam Hossain, Md. Nuruzzaman Khan, CM Zakaria, ~ 2859 ~ Int. J. Chem. Stud. 2018, 6, 2859–2866.

[3] V. Francesconi, E. Cichero, S. Schenone, L. Naesens, M. Tonelli, Mol. 2020, 25, DOI 10.3390/molecules25071487.

[4] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, 2012, 1691, DOI 10.1126/science.1083622.

[5] M. Saddam Hossain, P. Kanti Roy, M. Kudrat-E-Zahan, C. Md Kudrat-E-Zahan, C. Zakaria, ~ 19 ~ Int. J. Chem. Stud. 2018, 6, 19–31.

[6] Y. A. Wang, T. Liu, G. Q. Zhong, Carbohydr. Polym. 2019, 224, 115151.

[7] J. Jia, H. Zhao, Org. Electron. 2019, 73, 55–61.

[8] O. Santoro, X. Zhang, C. Redshaw, Catalysts 2020, 10, 1–49.

[9] C. Fattuoni, S. Vascellari, T. Pivetta, Amino Acids 2020, 52, 397–407.

[10] D. Intrieri, L. Gac, A. Caselli, E. Rose, B. Boitrel, E. Gallo, 2014, 3, 1811–1813.

[11] D. M. Carminati, R. Fasan, ACS Catal. 2019, 9, 9683–9697.

[12] B. Wang, I. G. Howard, J. W. Pope, E. D. Conte, Y. Deng, Chem. Sci. 2019, 10, 7958–7963.

[13] N. F. Choudhary, N. G. Connelly, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, J. Chem. Soc. - Dalt. Trans. 1999, 4437–4446.

Síntesis de Análogos de Ciclopentanpiridinona con Actividad Potencial en la Inhibición de VIH-1

Castro-Perea Nancy; Chávez Daniel*

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, 22500, Tijuana, B.C. México. Email: dchavez@tectijuana.mx

Abstract: En los últimos años, los derivados de piridinona han despertado el interés en la investigación debido a que se unen en el sitio alostérico de la transciptasa inversa del VIH-1, mostrando actividad contra cepas nativas y mutantes. En este proyecto se sintetizaron derivados de piridinona de segunda generación análogos a piridinona-UC781 y derivados de ciclopentanpiridinona-alquenilamina y alquilamina de diferente longitud de cadena con el propósito de favorecer las interacciones en el sitio alostérico de la transcriptasa inversa.

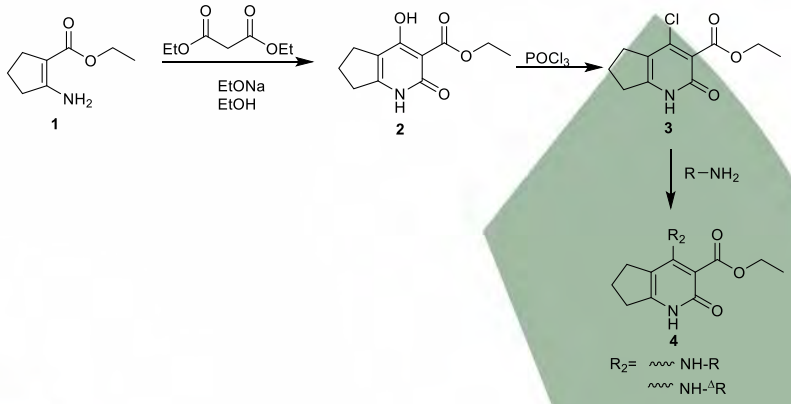
***Keywords*:** VIH, SIDA, ANTIRETROVIRALES, PIRIDINONA, INNTIs.

Introducción

El síndrome de inmunodeficiencia adquirida (sida) es una enfermedad compleja causada por el virus de la inmunodeficiencia humana (VIH-1). Un problema en el tratamiento es el surgimiento rápido de virus farmacorresistentes. Los inhibidores no nucleósidos de la transcriptasa inversa (INNTIs) son muy atractivos como agentes anti-VIH debido a su selectividad alta, toxicidad baja y actividad en concentraciones nanomolares.[1] El anillo de piridin-2(1*H*)-ona ha sido de interés para el desarrollo de INNTIs debido a que ha demostrado gran actividad contra cepas mutantes de VIH-1.[2] Generaciones nuevas de este tipo de compuestos se están diseñando con base en: 1) el conocimiento acumulado de la relación cuantitativa estructura actividad (QSAR, por sus siglas en inglés) de análogos de piridinona; 2) flexibilidad del ligando para adaptarse al sitio de unión mutado; 3) la característica deseable para hacer interacciones favorables con residuos conservados; y 4) resultados de actividad antiviral.[3,4] Por lo tanto, el núcleo ciclopentanpiridinona con sustituciones en C-3 y C-4 podría incrementar la flexibilidad molecular y mejorar la potencia contra cepas mutantes del virus. Considerando lo anterior, mediante la síntesis de análogos de piridinona, se busca obtener compuestos nuevos con el propósito de favorecer las interacciones en el sitio alostérico de la TI, además que presenten potencial biológico, para que puedan resolver la problemática del sida que afectan con gran prevalencia a la población mundial.

Materiales y métodos

Para la obtención de derivados de ciclopentanpiridinona de tipo alquilamina y alquenilamina se utilizó la metodología descrita por Bisagni y colaboradores,[5] que consiste en obtener el núcleo clorado en C-4 y posteriormente sustituir el cloro por aminas de longitud de cadena diferente.



Esquema 1.

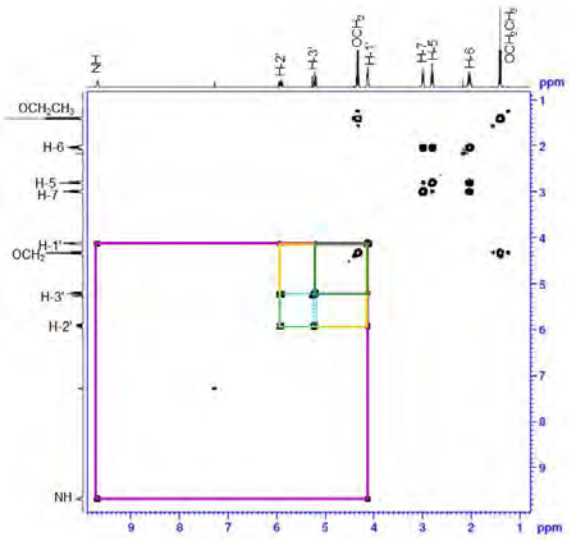
Resultados y discusión

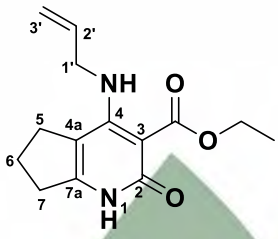
Derivado de ciclopentanpiridinona con sustituyente alquenilamina.

El núcleo de ciclopentanpiridinona clorado **3** se sometió a una reacción de sustitución nucleófila aromática (SNA) utilizando alilamina para obtener el derivado de ciclopentanpiridinona-alilamina con un rendimiento del 31 %.

La asignación de señales para el sustituyente alilamina se realizó analizando detalladamente el espectro COSY ^{1}H-^{1}H (Figura 1). El hidrógeno vinílico *trans* aparece como doble de dobletes en 5.24 ppm con J = 17.2, 1.2 Hz, el hidrógeno vinílico *cis* se observa como doble de dobletes en 5.20 ppm con una J = 10.4, 1.2 Hz. Estas señales muestran correlación con el metino H-2' en 5.92 ppm que presenta una multiplicidad de doble de dobles de tripletes, el doble de dobletes con J = 17.2 Hz corresponde al acoplamiento *trans* y con J = 10.4 Hz para el acoplamiento *cis*, y el triplete con una J = 5.0 Hz, que corresponde al acoplamiento alílico, con el metileno H-1' que se encuentra en 4.12 ppm. Esta señal es un multiplete debido al acoplamiento a tres enlaces con H-2', el acoplamiento alílico con los hidrógenos del vinilo terminal y también se acopla con la señal en 9.69 ppm, que tiene apariencia de triplete ancho y se asigna al hidrógeno del amina.

Se discutirá las series de derivados de ciclopentanpiridinona con sustituyentes alquenilamina y alquilamina de diferente longitud de cadena y diferentes ramificaciones. Todos los intermedios y productos finales fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y espectrométricas.





4a

Figura 1. Espectro de COSY ^{1}H-^{1}H del derivado alilamino **4a** en $CDCl_3$.

Conclusiones

- La cloración del núcleo de ciclopentanpiridinona **2** permitió la obtención del núcleo clorado **3** con un rendimiento aislado del 35%, el cual es intermedio para la obtención de compuestos ciclopentanpiridinona-alquenilamina y ciclopentanpiridinona-alquilamina.
- Los derivados de ciclopentanpiridinona con sustituyente amina se han obtenido con rendimientos del 31 al 75%.

Referencias

1. Portilla, J.; Estrada, V. Lipid profile of HIV-infected patients in relation to antiretroviral therapy: a review. *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin*. **2013**, *3*, 2-5.
2. Cabrera A.; Huerta L.; Chávez D.; Medina J. L. Molecular Modeling of Potential Dual Inhibitors of HIV Reverse Transcriptase and Integrase. *Compu. Mol. Bio*. **2018**, *8*, 1-41.
3. Vite, H.; Méndez, L.; Reyes, O.; Cabrera, A.; Chávez, D.; Medina, J. L. Advances in the development of pyridinone derivatives as non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors. *RSC Adv*. **2016**, *6*, 2119-2130.
4. Abarca-Magaña J.C. Evaluación de nuevos compuestos dirigidos la transcriptasa reversa del VIH-1; análisis de estructura-función. Tesis de Maestría en Ciencias en Biomédicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Biomédicas, Cuidad de México, México., 2021.
5. Dollé, V.; Nguyen, C. H.; Aubertin, A. M.; Kirn, A.; Andreola, M.L.; Jamieson, G.; Tarrago-Litvak L.; Bisagni, E. *J. Med. Chem*. **1995**, *38*, 4679-4686.

SÍNTESIS DE 1,6-DIHIDROAZAAZULENOS MEDIANTE UNA REACCIÓN DE PSEUDOMULTICOMPONENTES.

García- Dueñas, Ana Karen[(1)]; Garibay- Tolento, Paris[(1)]; García- Aguirre, Cecilia[(1)]; Solorio-Alvarado, Cesar Rogelio[(2)]; Cortés- García, Carlos Jesús [(1)*]; Chacón- García, Luis [(1)*].
[(1)]Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. Email: lchacon@umich.mx
[(2)]Universidad de Guanajuato, Division de Ciencias Naturales y Exactas.

Resumen: En el presente trabajo se describe una nueva metodología de pseudomulticomponentes para la síntesis de 1,6-dihidroazaazulenos en dos y tres etapas de reacción, mediada por ciclación electrofílica/condensación. Esta reacción se llevó a cabo en condiciones suaves a partir de materias primas sencillas y comercialmente accesibles, catalizada con líquido iónico, donde se forman 3 nuevos enlaces C-C en un proceso "one-pot". Las estructuras obtenidas resultan de gran interés desde el punto de vista biológico y sintético, ya que presenta el núcleo del pirrol el cual es considerado como un fragmento farmacofórico de gran relevancia biológica. Los resultados contribuyen a la generación de nuevas metodologías para la síntesis total de heterociclos.

Palabras claves: *Pseudomulticomponentes, dihidroazaazulenos, ciclación electrofílica, pirrolilenonas.*

Introdución

Los azaazulenos son una clase de compuestos de gran relevancia biológica y farmacológica, ya que presentan propiedades físicas y químicas interesantes. El 1-azaazuleno es considerado análogo no benzenoide de índoles e isómero de quinolinas, pero también como compuestos heterocíclicos de tipo azuleno.[1, 2] Las moléculas orgánicas pequeñas son herramientas poderosas con el potencial de impactar en el área de biología y medicina, dada sus funciones como agentes terapéuticos y reguladores de procesos biológicos.[3] Hoy en día más del 90% de los nuevos medicamentos contienen en su estructura al menos un heteroátomo de nitrógeno, por lo que, un estudio realizado por Ritchie y colaboradores demostraron que los anillos heterocíclicos más comunes encontrados en fármacos aprobados por la FDA (FDA por sus siglas en inglés) son piridina (25.9%), pirrol (12.5%), pirimidina (11.8%) e imidazol (10.6%).[4, 5] Por lo tanto el desarrollar una nueva metodología para la síntesis de nuevos sistemas heterocíclicos es de gran relevancia en la síntesis orgánica, por lo cual la síntesis del 1,6-dihidroazaazulenos se hará con base al siguiente esquema general de síntesis, el cual consiste en una doble secuencia de ciclación intermolecular/condensación aldólica utilizando como medio de reacción líquidos iónicos (Figura 1).

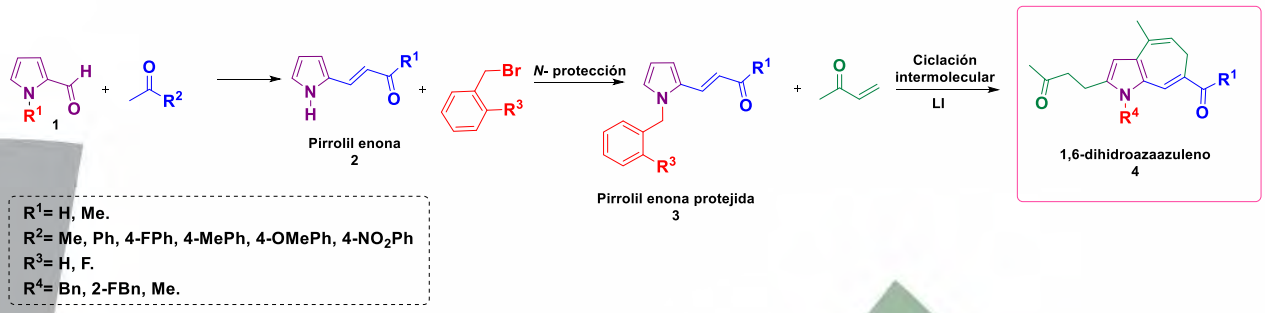


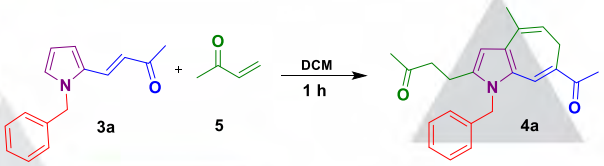
Figura 1. Esquema general de síntesis para la obtención de los 1,6-dihidroazaazulenos **4**.

Resultados y Discusión

Los compuestos α,β- insaturados **3** fueron sintetizados a partir del pirrol-2-carboxaldehído con cetonas de diferente naturaleza estereoelectronica mediante una reacción de condensación aldólica, los cuales sirvieron como plataforma sintética para la síntesis de 1,6-dihidroazaazulenos.

Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de reacción se utilizó como reacción modelo la ciclación de (1*H*-pirrol-il)- enona con 3-buten-2-ona, y cuyos resultados se describen en la tabla 1**.**

Tabla 1*. Condiciones de reacción para la obtención del compuesto 1,6-dihidroazaazuleno.*



Experimento	Butenona	Catalizador[a]	Temperatura[b]	Rendimiento (%)
1	2.5 equiv	$MeSO_3H$	t.a.	32
2	6.0 equiv	$MeSO_3H$	t.a.	32
3	2.5 equiv	$MeSO_3H$ /[bmpy] [BF4]	t.a.	40
4	2.5 equiv	$MeSO_3H$ /[bmpy] [BF4]	35 °C	40

[a] ácido/ [bmpy] [BF4] (8.5: 1.5 v / v). [b] t.a. temperatura ambiente

Una vez encontradas las condiciones óptimas de reacción y caracterizados los compuestos **4a y 4h,** se procedió a probar el alcance de la reacción utilizando las pirrolilenonas *N*-benciladas y *N*-metiladas obteniéndose rendimientos de 5% a 40%, de los correspondientes azaazulenos (Figura 2).

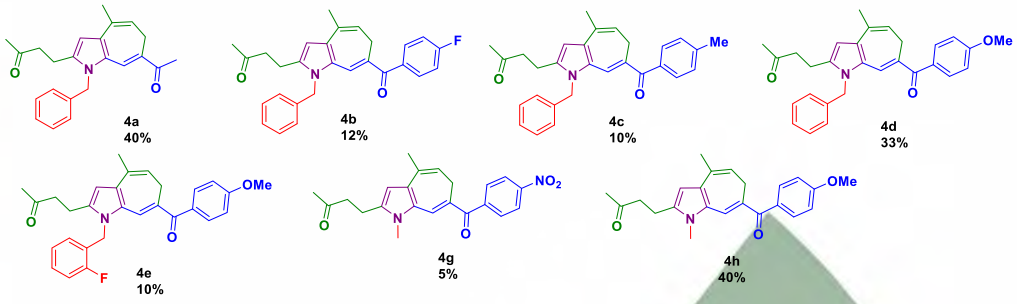


Figura 2. *Síntesis de 1,6-dihidroazaazulenos* ***4a-h****.*

Materiales y Metodos

En un matraz preparado con una barra de agitación se añadió la pirrolilenona 3**a-h** (1.0 equiv.) a una solución de tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridio/DCM (8.5: 1.5 v/v), la temperatura se ajustó a 0ºC. Después, se añadió gota a gota la 2-butenona (2.5 equiv.) y el ácido metanosulfónico (1.5 equiv.). Se hicieron reaccionar a temperatura ambiente hasta el consumo de la reacción vía CCF. Luego, se agregó una solución saturada de $NaHCO_3$ (5 mL) y DCM (10 mL), la fase acuosa se extrajo con DCM (5 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 10 ml), se secaron con Na_2SO_4 y se concentraron a presión reducida. Finalmente, el residuo se purificó mediante cromatografía en columna con Hexano: EtOAc 9: 1 (v/v) para obtener 1,6-dihidroazaazulenos **4a-h** con rendimientos del 5-40%.

Conclusiones

La obtención de 1,6-dihidroazaazulenos **4a-h** se llevó a cabo en 2 y 3 pasos de reacción a partir del pirrol-2-carboxaldehído mediante una reacción de pseudomulticomponentes que involucra ciclación intra e intermolecular con la 2-butenona. El uso de líquido iónico en la reacción favorece el rendimiento obtenido, debido a la estabilización del carbocatión intermediario. La reacción procede tanto en pirrolilenonas benciladas como metilados y con diferentes sustituyentes en la enona, lo cual le da cierta versatilidad. La metodología propuesta es la primera descrita para la síntesis de los 1,6-dihidroazaazulenos con posibilidad de presentar patrones de sustitución descritos.

Referencias

1. Sudipta, P.; Majumdar, K.C. *RSC Adv.* **2016**, 6, 37784-37922.

2. Keri, R.S.; Patil, M.R.; Patil, S.A.; Budagupi, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 89, 207-251.

3. Chiba, S.; Kitamura, M.; Saku, O.; Narasaka, K. *Bull. Chem. Soc.* **2004**, 77, 785-796.

4. Oda, M.; Sugiyama, A.; Takeuchi, R.; Fujiwara, Y.; Miyakate, R.; Abe, T.; Kuroda, S. *Eur. J. Chem.* **2012**, *11,* 2231-2236.

RESPUESTA ÓPTICA VERSATIL DE PIRIDILALQUIL NAFTALENDIIMIDAS CON IONES METÁLICOS

Christian L. Castro-Riquelme[(1)] , Adrián Ochoa-Terán[(1)], Itzel Yareli Roldán-Villegas[(1)], Balter Trujillo-Navarrete[(1)], Valentín Miranda-Soto[(1)], Sergio Pérez-Sicairos[(1)], Georgina Pina-Luis[(1)], Edgar A. Reynoso-Soto[(1)], Victoria Labastida-Galván[(2)], Mario Ordoñez [(2)]

[(1)] Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana, Tijuana, B. C, [(2)]Centro de Investigaciones Químicas-(IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, México.

Resumen: En este trabajo se sintetizaron dos series de NDIs con sustituyentes piridina en su estructura con un solo sustituyente en el naftaleno (**2a**, **2b** y **2c**). Estos compuestos mostraron sensibilidad hacia cationes distintos en acetonitrilo, destacando Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+} y Cr^{3+}, con respuesta medible por espectroscopia UV-vis y fluorescencia. Las **2a**, **2b** y **2c** también mostraron respuesta colorimétrica observable a simple vista con Cu^{2+} y Cr^{3+}. Los complejos **3a**-Cu^{2+} y **2c**-Cu^{2+} presentan una respuesta colorimétrica a Fe^{2+} única que no se obtienen con la NDI sin Cu^{2+}. Por otra parte, las NDIs presentan solubilidad en medio acuoso ácido, mostrando sensibilidad y selectividad hacia Hg^{2+}, formando un complejo que precipita y permitiendo remociones de hasta un 92% del Hg^{2+} de la solución.

***Palabras clave*:** naftalendiimidas, sensores, cationes, remoción, contaminantes.

Introducción

Los metales pesados son de los contaminantes más dañinos encontrados en aguas residuales, aire y suelos y afectan la interacción entre especies y ecosistemas, causando problemas en la salud humana.[1] El mercurio es uno de los metales pesados más tóxicos con efectos dañinos en el sistema respiratorio, tejidos gastrointestinales, hígado, pulmones y cerebro.[2] En cambio la exposición constante a iones Cu^{2+} y Fe^{2+} causa conjuntivitis, retinitis y pneumoconiosis. Uno de los retos actuales es el diseño, síntesis y uso de nuevas moléculas pequeñas que exhiban selectividad con respuesta visible, ademas de tener la capacidad de remover los metales pesados del medio. Las naftalendiimidas (NDIs) son moléculas conjugadas con propiedades como absorción, fluorescencia, sensibilidad al pH del medio y selectividad alta dependiente de los sustituyentes. En este trabajo se sintetizaron, caracterizaron y estudiaron tres NDIs nuevas con sustituyentes alquilo-piridina en el reconocimiento de especies catiónicas. Los resultados mostraron diferencias marcadas en la sensibilidad y selectividad dependiente del tamaño de cadena alquílica, la posición piridina-nitrógeno y el solvente. Las NDIs **2a** y **2b** mostraron gran potencial para la detección de Cu^{2+}, mientras que **2b** y **2c** exhiben comportamiento dual para detectar y remover Hg^{2+} de agua.

Materiales y metodos

La síntesis de **1** fue llevada a cabo siguiendo la metodología reportada por Langhals con algunas modificaciones (Figura 1).[3] La primera etapa fue la bromación del dianhídrido naftoico (NDA) con ácido dibromoisocianurico (DBI) en ácido sulfúrico H_2SO_4 en agitación a 85 °C en un matraz de Schlenk. La reacción se finaliza adicionando agua desionizada fría y mezclando durante 2 h. Finalmente el producto se precipita con metanol y se filtra, para utilizarse posteriormente sin futuras purificaciones. La síntesis de las NDIs **2** fue llevada a cabo adicionando **1** y 3.2 eq de la amina correspondiente a reflujo en etanol durante 6 h, al utilizar etanol como solvente se obtiene principalmente el producto **2**.

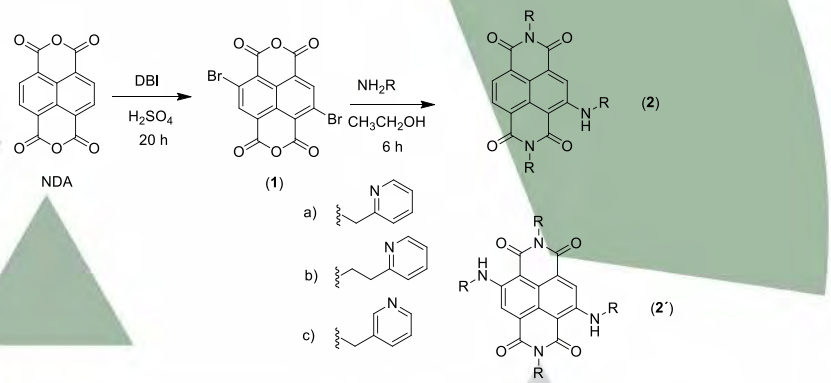


Figura 1. Metodología sintética de NDIs modificadas con piridil-alquilo**.**

Resultados y discusión

Las NDIs modificadas con alquilamino-piridinas presentan bandas de absorción semejantes con máximos de absorción que van de los 505 a los 535 nm y emisiones que van de 515 a 545 nm, sin embargo, en las titulaciones la respuesta óptica a cationes distintos varia significativamente dependiendo del sustituyente y del medio. La NDI **2a** presenta sensibilidad y selectividad alta hacia Cu^{2+} con respuesta colorimétrica cambiando de naranja a morado, con una relacion metal-ligando 1:1, el cambio en coloración es atribuido a la participación de los electrones libres del sustituyente amino. Adicionalmente tambien se observa una interacción marcada a Fe^{3+} y Zn^{2+} por fluorescencia. En el caso de **2b** al tener una cadena alifática mayor que **2a** la sensibilidad a Cu^{2+} varia presentando dos perfiles de sensibilidad indicando dos modos de coordinación, ademas de sensibilidad a metales distintos como Ni^{2+} y Fe^{2+}, el segundo perfil de sensibilidad es atribuido a la desprotonación de la amina sustituyente al aumentar su acidez.

La NDI **2c** presenta sensibilidad baja por UV-vis a la mayoria de metales utilizados, sin generar cambios colorimétricos, ya que en los complejos formados participan orbitales d vacíos distintos que en las NDIs **2a** y **2b**.

Mientras que por fluorescencia se presenta sensibilidad alta a la mayoria de los metales utilizados, ya que existen una versatilidad mayor y modos de coordinación distintos con respecto a sus análogos.

Las NDIs **2a** y **2b** presentaron la mayor sensibilidad a Cu^{2+}, por lo que se realizaron estudios de competencia en los que se formó el complejo NDI-Cu^{2+} en una relacion 1:1 y posteriormente se adiciono el metal de competencia observándose una respuesta a Fe^{2+} única, no presente al tener la NDI libre, en el que se observa un cambio colorimétrico y una respuesta de fluorescencia OFF/ON. Esto puede ser atribuido a la reacción de oxido-reducción espontanea que ocurre entre estos metales.

Tambien se realizaron titulaciones en medio acuoso a un valor de pH bajo en el que las NDIs **2b** y **2c** presentan un cambio en la sensibilidad y selectividad presentando una respuesta únicamente hacia Hg^{2+} atribuido a que las piridinas que participan en el modo de coordinación se encuentran protonadas. El complejo NDI-Mercurio formado presenta estabilidad alta formándose precipitados favoreciendo la remoción obteniéndose remociones de hasta el 92.5%.

Conclusiones

La respuesta óptica con iones metálicos es influenciada significativamente por las pequeñas diferencias en las estructuras de las NDIs. La elongación en el espaciador alquil-amina en **2b** y el cambio en la posición del nitrógeno en **2c** incrementa la interacción con cationes distintos con respecto a **2a**, debido a la formación de complejos con geometrías distintas y la interacción con iones metálicos de tamaños distintos, generando diferentes cambios colorimétricos. La formación de complejos **2a**-Cu^{2+} y **2b**-Cu^{2+} previa a la titulación genera una respuesta espectral única, diferente a la de la NDI libre. Este comportamiento permite su aplicación como un sensor dual de tipo OFF/ON con respuesta fluorescente y visible que podria utilizarse como indicador en tiras de papel en presencia de Cu^{2+} y Fe^{3+} para una detección de campo rápida. Finalmente, las propiedades anfifilicas de **2b** y **2c** pueden ser explotadas para el reconocimiento selectivo y remoción de Hg^{2+} de un medio acuoso y la futura inmovilización en membranas, películas delgadas o partículas nanomagnéticas.

Referencias

1. Wang, Wu, O.; Leung, Y. S.; Geng, X.; Chen, S.; Huang, X.; Lif, H.; Huang, Z.; Zhu, L.; Chen, J.; Lu, Y., *Sci. Total Environ.* **2015**, *506*, 217–225.
2. Kim, K. H.; Kabir, E.; Jahan, S. A. A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts *J. Hazard. Mater* **2016**, *306*, 376–385.
3. Welford, A.; Maniam, S.; Ganna, E.; Jiao, X.; Thomsen, L.; Langford, S. J.; McNeill, C. R., *Org. Electron.* **2019**, *105378*,1-30

LAYERED DOUBLE HYHDROXIDE ON N-DOPED CARBON NANOTUBES AS EFFICIENT BIFUNCTIONAL ELECTROCATALYST FOR OXYGEN REACTIONS

Oscar Amibriz-Pelaez [(1)]; Minerva Guerra-Balcazar,[(2)] José Béjar,[(3)] Lorena Alvarez-Contreras,[(3)] and Noe Arjona[(1)]* wvelazquez@cideteq.mx

[(1)] *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica*

[(2)] *Universidad Autónoma de Querétaro*

[(3)] *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*

Abstract:.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron hidróxidos dobles laminares (LDHs, por sus siglas en inglés) de NiFeLDH soportados en materiales de carbón dopados con nitrógeno (N-doped C, por sus siglas en inglés) como electrocatalizadores para las reacciones de oxígeno (evolución y reducción). La síntesis de los LDHs se realizó a través de un método de coprecipitación de supersaturación lenta combinándolo con un proceso hidrotermal. Por otro lado, los soportes de N-doped C se obtuvieron por un método Humer modificado. Estos materiales fueron caracterizador por diversas técnicas fisicoquímicas como FTIR, SEM, XPS, EDX, y TEM. Particularmente, el análisis FTIR permitió determinar la obtención de LDHs. Mientras que, con ayuda del HRTEM y SEM se analizaron las morfologías de los materiales, observandose la presencia de particulas 2D, caracteristicas de materiales de LDHs. Además, se determinó la composición elemental de los materiales mediante EDX, obteniendose una composición de 3:1 para todos los materiales sintetizados (NiFeLDH y NiMnLDH). La evaluación electroquímica se estudió con un disco rotatorio, alcanzando corrientes que superan a las que presentan los metales nobles (188.44 mA/cm^2 para la OER), en el caso de la ORR el material NiFeLDH/CNTL obtuvo una densidad de corrtiente de 4.13 mA/cm^2 casi igualando a las referencias.

***Keywords*:** Baterías Zn-aire, hidróxido doble laminar, carbón dopado, ORR, OER

Introduction

Los dispositivos de almacenamiento de energía son vitales para un futuro energético limpio, sostenible y seguro. Entre todos estos dispositivos, las baterías metal-aire tienen el potencial de ofrecer la mayor densidad energética, siendo los sistemas más favorables para dispositivos portátiles [1]. La reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) se consideran los pasos limitantes de estos dispositivos. Estos procesos poseen múltiples pasos de transferencia, una cinética lenta y altos sobrepotenciales para llevar a cabo la reacción [2]. El platino (Pt) se considera el electrocatalizador más eficiente para la ORR. Para la OER el óxido de rutenio (RuO_2) y el de iridio (IrO_2) son los más adecuados, sin embargo, están limitados por su escasez y alto costo [3]. Hay varios materiales que se han utilizado para estas reacciones, entre ellos los hidróxidos dobles laminares han surgido como electrocatalizadores para la OER debido a su estructura distintiva y su excelente rendimiento catalítico [4]. Pero por su baja conductividad y área superficial están limitados para la ORR [4]. Por eso se opta por un soporte a base de carbón, ya que poseen una alta área superficial y alta conductividad electrónica [5]. Además, son estables en condiciones de alto contenido de agua, diferentes entornos de pH, una amplia gama de temperaturas y potenciales, así como una alta concentración de oxígeno [5]. El dopaje con nitrógeno en materiales de carbono puede mejorar la actividad catalítica debido a la propiedad mejorada de donador de electrones y la formación de sitios activos que contienen. Por consecuencia esta mejora ha llamado la atención debido a su excelente rendimiento catalítico hacia las reacciones de oxígeno [6]. En este trabajo la síntesis y caracterización de electrocatalizadores bifuncionales de electrocatalizadores de base de metal no noble para ORR y OER, basados en la estructura LDH de NiFe y NiMn. Con el uso de materiales de carbón dopados con nitrógeno como soporte para los LDHs, es para compensar

su baja conductividad electrónica, aumentar el área de superficie y la actividad catalítica del compuesto resultante para las reacciones de oxígeno.

Results and discussion

Para la evolución de la OER, se utilizó un arreglo de tres electrodos en una solución de KOH 1 M (Figura 1a). El comportamiento electroquímico de la reacción de evolución de oxígeno (OER) se midió mediante voltamperometría de barrido lineal. Se evaluaron cinco parámetros para cuantificar la mejora de la actividad; el potencial de inicio (Eo), el sobrepotencial y el potencial a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2, la densidad de corriente y la pendiente de Tafel. En primer lugar, los materiales presentan un potencial de inicio de 1.45 a 1.53 V vs RHE. La densidad de corriente de 10 mA/cm^2 se eligió porque representa la densidad de corriente de un dispositivo con un 12% de eficiencia a Hidrógeno, que está cercano a un dispositivo real [7]. El NiFeLDH/CNTL y NiMnLDH/CNTL muestran un sobrepotencial de 280 mV, 90 mV menos que el resto de los materiales. Además, el potencial en el que los materiales alcanzan una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 a 1.51 V vs RHE (NiFeLDH/CNTL y NiMnLDH/CNTL). Posteriormente, el mejor material presenta una densidad de corriente de 188.44 mA/cm^2 indicando que posee una mayor actividad en comparación con los demás materiales. La pendiente de Tafel se utiliza para analizar la cinética catalítica de los materiales para la OER [8]. El material con la una menor pendiente es el NiFeLDH/CN (62 mV/dec) lo cual es incidió de que posee una cinética rápida.

Se utilizó la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE) para la evaluación de los materiales sintetizados en la reacción de reducción de oxígeno. En la Figura 1b se muestran los voltamperogramas lineales con una velocidad de 1600 rpm de los materiales utilizados. Se aprecia que las referencias (IrO_2/C y Pt/C) poseen una actividad mayor que el resto de los materiales. Las mediciones del electrodo disco rotatorio se realizaron para investigar la cinética electroquímica de los materiales sintetizados en la ORR. Las voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de rotación (600-2500 rpm) se utilizaron para poder obtener las gráficas de Koutecky-Levich de los materiales. Basándose en las pendientes, se obtiene el número de transferencia de electrones implicando el proceso de reducción directa si se obtienen $4e^-$ y un proceso de reducción donde puede aparecer el H_2O_2 como subproducto [9]. El material que obtuvo 3.25 es el NiMnLDH/CNTL indicando que presenta que ambos procesos de reducción de oxígeno estaban dominados por una vía de 4 e^-, por lo que podría reducir directamente el oxígeno a agua [10]. La pendiente deTafel refleja el proceso cinético de un proceso electroquímico en general, una menor pendiente de Tafel provoca un aumento considerable en la densidad de corriente del material en la ORR y la OER [11]. El material que presenta la menor pendiente de Tafel es Pt/C que en comparación al resto de los materiales.

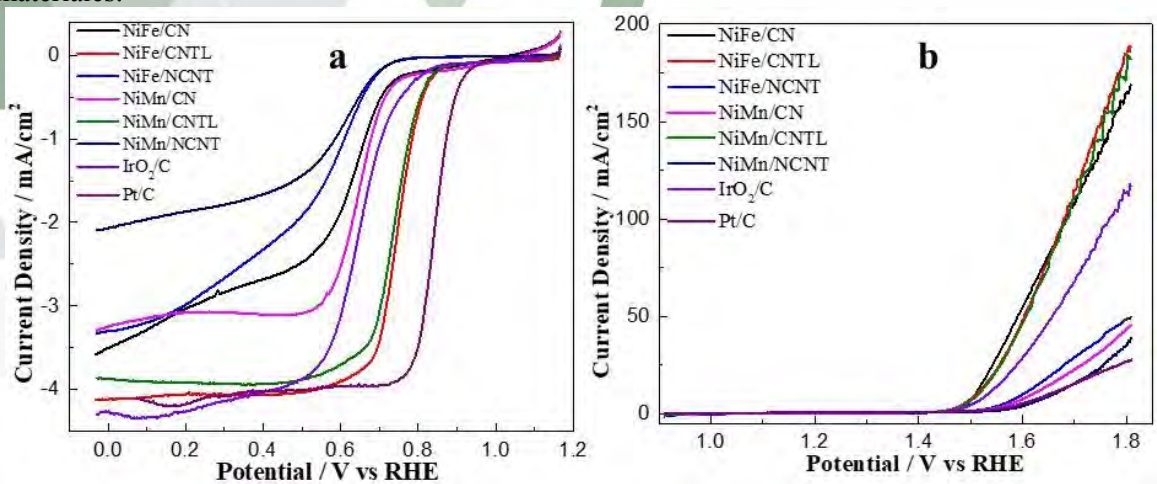


Figura 1. Actividad electrocatalítica hacia las reacciones de a) OER y b) ORR empleando LDHs de NiFe y NiMn con tres soportes diferentes: CN (carbón dopado con Nitrógeno a partir de polianilina), NCNT (nanotubos de carbono dopados con Nitrógeno) y CNTL (combinación de nanotubos de carbono y grafeno exfoliado dopados con Nitrógeno).

Materials and methods

Se realizó la síntesis de los hidróxidos dobles laminares (LDH) por un método de coprecipitación [12]. Posteriormente para soportar el LDH en los materiales de carbón se hizo una mezcla física. Los materiales de carbón en el caso de los N-CNT (nanotubos de carbono dopados con Nitrógeno) estos fueron sintetizados por mediante un proceso de deposición química de vapor asistida por aerosol [13]. Para el CN (carbón dopado con Nitrógeno a partir de polianilina) fue sintetizado por un método de pirolisis de polianilina y finalmente el CNTL (combinación de nanotubos de carbono y grafeno exfoliado dopados con Nitrógeno) fue sintetizado un método similar al reportado [14].

Conclusions

En los resultados electroquímicos, los materiales muestran una alta actividad electrocatalítica hacia la OER, presentan una alta densidad de corriente y bajos sobrepotenciales y pendiente de Tafel menores. Finalmente, a pesar de mostrar actividad electrocatalítica hacia la ORR, esta no logra igualarse a las referencias, sin embargo, el material NiMnLDH/CNTL presenta un número de electrones mayor que al IrO_2/C y Pt/C. Pero aunque no logren iguarlar a las referencias estos materiales normalment son utilizados para la OER en lugar de la ORR por sus limitaciones, con la adición de un soporte estos materiales estan siendo capaces de ser catalizadores bifuncionales para las reacciones de oxígeno.

References

1. Cao, R., Lee, J. S., Liu, M., & Cho, J. *Advanced Energy Materials* **2012** 7, 816-829.
2. Wang, W., Liu, Y., Li, J., Luo, J., Fu, L., & Chen, S. *Jr Mater Chem A*. **2018** 29, 14299-14306.
3. Qian, Y., Hu, Z., Ge, X., Yang, S., Peng, Y., Kang, Z., & Zhao, D. *Carbon*. **2017** *111*, 641-650.
4. Yang, L., Liu, Z., Zhu, S., Feng, L., & Xing, W. *Materials Today Physics*, **2020** 100292.
5. Hasa, B., Martino, E., Vakros, J., Trakakis, G., Galiotis, C., & Katsaounis, A. *ChemElectroChem*, **2019** 19, 4970-4979.
6. Zhan, T., Liu, X., Lu, S., & Hou, W. (2017) *Applied Catalysis B: Environmental* **2017** *205*, 551-558.
7. Song, F., & Hu, X. *Nature communications* **2014** *5*, 1-9.
8. Ma, Y., Zhang, H., Xia, J., Pan, Z., Wang, X., Zhu, G., & Lang, L. *Journal of Hydrogen Energy* **2020** 45, 11052-11061.
9. Qian, L., Lu, Z., Xu, T., Wu, X., Tian, Y., Li, Y., & Duan, X. *Advanced Energy Materials* **2015** 5, 1500245.
10. Zhan, T., Liu, X., Lu, S., & Hou, W. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017** 205, 551-558.
11. Zhou, D., Cai, Z., Lei, X., Tian, W., Bi, Y., Jia, Y., & Duan, X. *Advanced Energy Materials* **2018** 8, 1701905.
12. Xue, X., Yu, F., Peng, B., Wang, G., Lv, Y., Chen, L., & Guo, X. *Sustainable energy & fuels* **2019** *3*, 237-244.
13. Aguilar-Elguézabal, A., Román-Aguirre, M., De la Torre, L., & Zaragoza, E. A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2017** *104*, 52-55.
14. Chen, Y., Xu, C., Hou, Z., Zhou, M., He, B., Wang, W., & Xu, W. *Materials Today Energy* **2020** *16*, 100402.

RECONOCIMIENTO COOPERATIVO DE Ni^{+2} OCASIONADO POR FLUORURO EN SISTEMAS DERIVADOS DE UNA 2-HIDROXIBENZOQUINONA

Valle-Sánchez, Mario [(1)]; Contreras-Celedón, Claudia A.[(1)]; Ochoa-Terán, Adrián[(2)] ; Chacón-García, Luis[(1)*]

[(1)]*Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio B-1; Ciudad Universitaria, 58030 Morelia, Michoacán, México.*
Email: lchacon@umich.mx

[(2)]*Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, 22510 Tijuana, BC, México.*

Abstract: La Perezona es una 2-hidroxiquinona de origen natural que ha sido asiduamente estudiada desde distintas perspectivas de la química, considerando sus propiedades terapéuticas, electroquímicas y su reactividad para la obtención de derivados sintéticos. En este trabajo se describe la obtención de derivados de Perezona por incorporación de pirrol o derivados de este para su uso como reconocedores iónicos. Estos compuestos pueden interactuar con entidades aniónicas, así como con metales M^{+2} en eventos aislados con respuestas colorimétricas. Más aún, estos compuestos presentan un aumento de afinidad por Ni^{+2} en sistemas donde existe un reconicimiento previo de F^-, proyectando su uso para detección de níquel en sistemas complejos.

Palabras Clave: Hidroxiquinona, pirrol, receptor heteroditópico, pares salinos.

Introducción

El reconocimiento de especies químicas es un área de rápido desarrollo en la química supramolecular que tiene la urgencia de desarrollar sensores de pares salinos para medios complejos como la sangre, el suero, el agua potable y otros sistemas biológicos debido a sus implicaciones en la contaminación, así como en la química de materiales, alimentos, fármacos y fisiología animal.[1,2]

Es bien sabido que la construcción de entidades químicas se inspira en elegantes ejemplos tomados de fuentes naturales y, en algunos casos, los compuestos de origen natural son el núcleo de nuevos compuestos, considerándolos como una plantilla con múltiples funciones que permiten incrementar la complejidad de la estructura y agudizar la especificidad del nuevo receptor. La perezona **1** es una 2-hidroxibenzoquinona de origen natural que muestra actividad fitotóxica, inhibe la agregación plaquetaria inducida por ADP, promueve la liberación de Ca^{+2} intramitocondrial, y notable inducción de citotoxicidad a través de mecanismos dependientes o no dependientes de la enzima caspasa.[3–5]

Basándonos en las premisas de que grupos electroatractores unidos a los compuestos pirrólicos tienden a aumentar la afinidad de unión del compuesto hacia los aniones, como el fluoruro, y de que las quinonas interactúan con iones metálicos.[6,7] En este estudio, se reportan las propiedades como reconocedores heteroditópicos de los compuestos **2-4** hacia los iones fluoruro y níquel.

Resultados y Discusión

Partiendo del producto natural perezona **1**, los compuestos **2** y **3** se sintetizaron mediante la adición de pirrol utilizando SiO_2 como promotor ácido de la reacción, este último compuesto ha sido tomado como control para la detección de iones, pues ha sido reportado previamente. [7,8] El derivado dipirrometano **4** se obtuvo utilizando una aproximación verde a la condensación del derivado **3** con acetona, catalizada por HCl diluido (Figura 1).

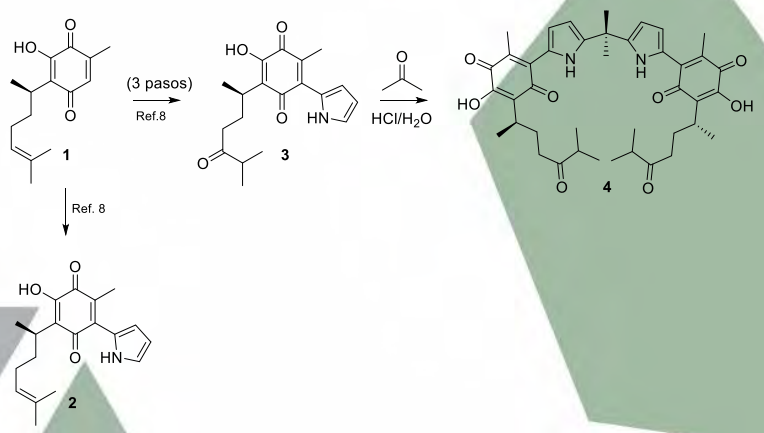


Figura 1. Ruta sintética para la obtención de los compuestos 2-4 a partir de la perezona 1.

Respecto al reconocimiento iónico, la perezona **1** no dio ninguna interacción con Ni^{+2}, pero en presencia de F^-, es relevante la absorción a λ_{max}= 562 nm debido al oxianión generado por la basicidad del medio. El comportamiento de los compuestos **2** y **3** es similar entre ellos, pero distinto a **1**, sufriendo desplazamiento de absorción desde λ_{max}= 530 nm hasta 385 nm en presencia de F^-, atribuible a la interacción NH-F y consecuente pérdida de conjugación. Los compuestos **2** y **3** muestran una interacción ligeramente mejor con el Ni^{+2} que **1**. Centrándonos en el compuesto **4**, tras la adición de TBAF a una disolución de éste, se observó un cambio de absorbancia de λ_{max}= 562 nm a λ_{max}= 408 nm que puede explicarse al interactuar con F^-. Por otro lado, la adición de Ni^{+2} a **4** mostró una banda de absorción suave a λ_{max}= 459 nm indicando un cambio en la conjugación de la fracción de hidroxiquinona. Más interesante, cuando se añade F^- a las disoluciones de los compuestos **2-4**, saturadas de Ni^{+2} donde la banda a λ_{max}= 459 nm se vuelve predominante, infiriendo un efecto cooperativo en el reconocimiento ditópico. (Figura 2)

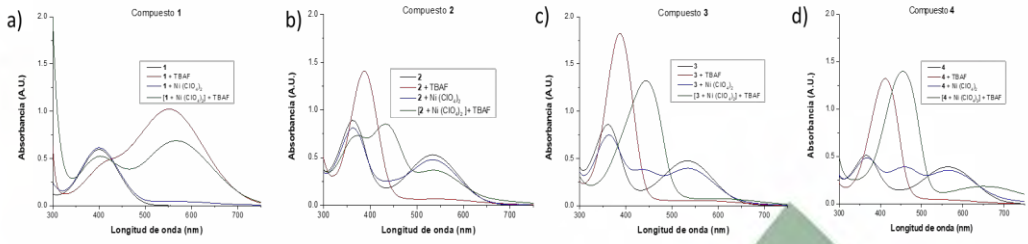


Figura 2. Comparativo de perfiles de absorbancia UV/vis de compuestos 1-4 frente a Ni^{+2} y F^-.

Materiales and métodos

Los experimentos UV/vis se midieron en un espectrofotómetro GENESYS 10S utilizando una célula de cuarzo de $1cm^3$. El CH_3CN empleado para los experimentos era de grado HPLC. Todos los reactivos empleados se adquirieron de fuentes comerciales. Los reactivos y disolventes eran de la máxima calidad disponible y se utilizaron tal como se recibieron. **Estudios sobre reconocimiento iónico:** A una solución $5x10^{-4}$M de **4** se añadieron diferentes equivalentes de FTBA ($1x10^{-2}$M) hasta la saturación. A otra solución de **4** a la misma concentración, se añadieron diferentes equivalentes de $Ni(ClO_4)_2$ ($1x10^{-2}$M) hasta la saturación. A una solución $5x10^{-4}$M de **4** previamente saturada con $Ni(ClO_4)_2$ se añadieron diferentes equivalentes de FTBA. A una solución $5x10^{-4}$M de **4** previamente saturada con FTBA se añadieron diferentes equivalentes de $Ni(ClO_4)_2$. Se aplicó el mismo protocolo para evaluar los compuestos **1-3**.

Conclusiones

Los compuestos **2-4** se sintetizaron a partir del compuesto natural perezona priorizando la aplicación de productos naturales en la construcción de moléculas complejas obteniendo el potencial de generar receptores químicos que implica un efecto sinérgico, mientras que los fragmentos de pirrol o dipirrometano capturan la especie aniónica, la hidroxiquinona estabiliza el contraión, proporcionando una alta sensibilidad para este par de iones único (Ni^{+2} y F^-), incluso en soluciones acuosas y a bajas concentraciones.

Referencias

1. Smith, B. D. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2540–2548.
2. Kohnke, F. H. *European J. Org. Chem.* **2020**.
3. De La Peña, A; Izaguirre, R.; Baños, G.; Viveros, M.; Enriquez, R. G.; Fernandez, J. M. *Phytomedicine* **2001**, *8* (6), 465–468.
4. Lozada, M.; Soria-Arteche, O.; Ramírez, M.; Nieto-Camacho, A.; Enríquez, R. G.; Izquierdo, T.; Jiménez-Corona, A. *Bioorganic Med. Chem.* **2012**, *20* (17), 5077–5084.
5. Sánchez-Torres, L. E.; Torres-Martínez, J. A.; Godínez-Victoria, M.; Omar, J. M.; Velasco-Bejarano, B. *Phytomedicine* **2010**, *17* (8–9), 614–620.
6. Saha, I.; Lee, J. T.; Lee, C. H. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (18), 3859–3885.
7. Chacón-García, L.; Valle-Sánchez, M.; Contreras-Celedón, C. A. *Lett. Org. Chem.* **2013**, *10*, 632–636.
8. Valle-Sánchez, M.; Contreras-Celedón, C. A.; Ochoa-Terán, A.; Chacón-García, L. *ACS Omega* **2021**, 6, 25, 16419–16427.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF HETEROLEPTIC CU(I) COMPLEXE WITH 2,4,5-TRIS(2-PYRIDYL)IMIDAZOLE

Peñuelas Gámez, Carlos [(1)]; Soto Rojo, Rody [(1)]; Cruz Enríquez, Adriana [(1)]; García Alejandre, Juventino[(2)]; Flores Alamo Marco[(2)]; Miranda Soto, Valentín[(3)], Aceves Raúl[(4)], Campos Gaxiola, José [(1)*]

[(1)]*Universidad Autónoma de Sinaloa (Facultad de ingeniería Mochis)*
Email: carlos.apg,fim@uas.edu.mx, gaxiolajose@uas.edu.mx
[(2)]*Universidad Autónoma Nacional de México(Facultad de Química),* [(3)]*Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química,* [(4)]*Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora.*

Abstract: A new heteroleptic Cu(I) complex with general formula $[Cu(L)(POP)]PF_6$ (1), L = 2,4,5-tris(2-pyridyl)imidazole, POP = Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether, has been synthesized and characterized by IR, UV-Vis and fluorescence spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction analysis accomplished by inspection of the Hirshfeld surface. The structural analysis reveals that each Cu^+ in **1** adopt distorted trigonal pyramidal coordination geometry, with four coordinate N2P2, and the C-H···F, C-H···π and π···π interactions are observed in the packing structure. The complex showed interesting photophysical properties, which were studied experimentally in solution and in the solid state by UV–Vis and fluorescence spectroscopy.

***Keywords*:** Mononuclear copper(I) complex, photophysical properties; crystal structure, imidazoline ligand.

Introduction

Cu(I) complexes can used in medicine, catalysis, photovoltaics and photonics [1,2]. The properties obtained of these complexes is due for coordinated with different ligands, mainly pyridine and phosphine type, allowing the innovation of new homoleptic and heteroleptic Cu(I) complexes with different geometries such as tetrahedral and trigonal pyramidal as the most common, with a coordination number of 4 [3]. Some of the Cu(I) complexes can absorb visible light, attributed to metal-to-ligand charge transfer (MLCT) [4], which allows it to be used in devices such light emitting diodes (LEDs) [5]. In this contribution, we report on two new Cu(I) complex of general composition $[Cu(L)(POP)]PF_6$ with 2,4,5-tris(2-pyridyl)imidazole (L)[6] and bis[2-(diphenylphosphino) phenyl]ether (POP), for which the photophysical properties have been studied experimentally in solution and in the solid state.

Results and discussion

Combination of $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$, POP and L provided Cu(I) complex with general formula $[CuLPOP]PF_6$ (1). The complex has been characterized by IR, UV-Vis, fluorescence spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction analysis.

The infrared analysis of complex 1 is observed in the figure 1(a). The single crystal X-ray study revealed that the complex crystallized in a Monoclinic system and is composed of a copper atom as a metal center, which indicates a coordination number 4, the principal distances and angles obtain by single crystal XRD structure are between: 2.065 – 2.2794 Å and 81.70 - 126.41 (figure 1(b)). The complex shows PF_6^- as a counterion and a molecule of $(C_2H_5)_2O$. Therefore, the analysis indicates that the copper atom presents a N_2P_2 coordination environment and a distorted trigonal pyramidal coordination geometry ($\tau 4 = 0.80$)[7].

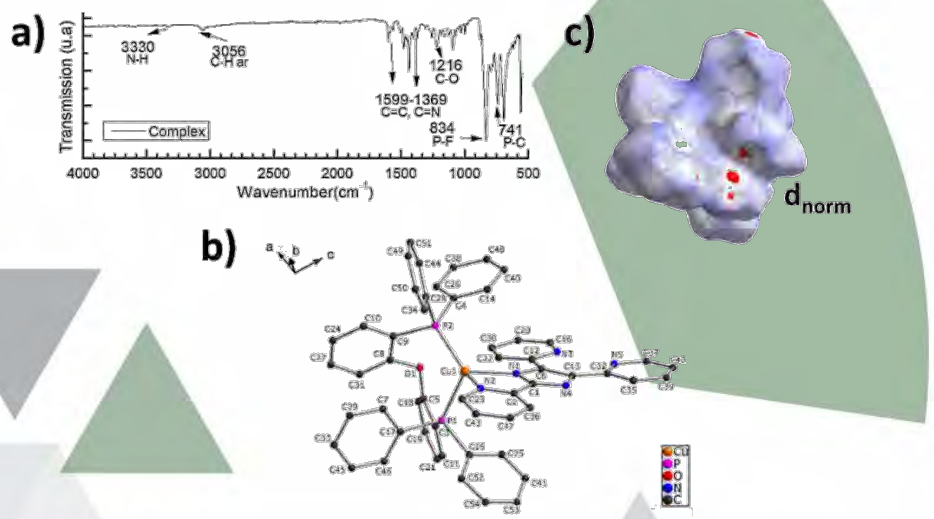


Figure 1. IR espectrum (a), single crystal XRD structure (b) and Hirshfeld surface (c).

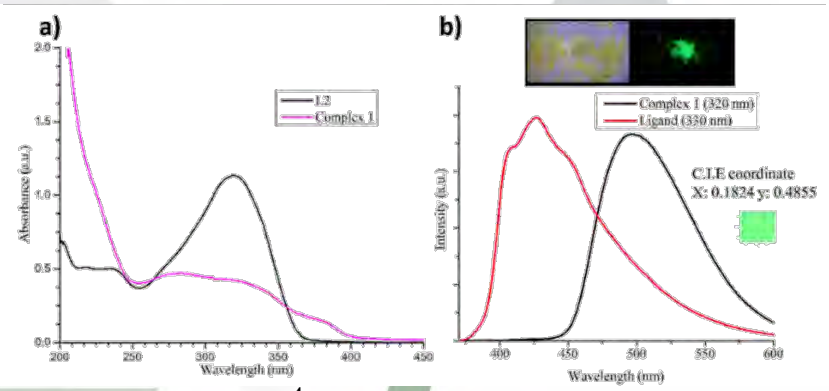


Figure 2. UV-vis recorded in a $5x10^{-4}$ M solution in EtOH (a) and solid-state emission (b) of complex 1.

The Hirshfeld surface analysis was generated based on the crystallographic information files (CIFs) using Crystal Explorer 17. Analysis of the 2D fingerprint plots reveals that the major contribution corresponding to 59.7% of the surface is due to H/H contacts, indicating that aside from hydrogen bonding interactions van der Waals contacts are relevant for the molecular packing of the units complex 1in the crystal structure. The remaining contacts C···H/H···C (22.8%), F···H/H···F

(11.6%), N···H/H···N (1.4%), O···H/H···O, (1.1%) and others (2%) to the crystal structure stabilization. Finally, C···C interactions are indicated in the central section of the 2D fingerprint plots and evidence π···π interactions (C···C, 1.4%). The UV-Vis absorption spectra, show two bands in the UV region due to ligand-centered π-π * transitions (<350 nm) and one in the visible region due to metal-to-ligand charge transfer (MLCT) at 385 nm (Figure 3 (a)). The luminescence in the solid state study of complex showed a broad band in the red region (510 nm), which is common for copper(I) complexes, can be assigned to the $d_{\pi}(Cu) \rightarrow \pi^*$(diimine) and ^{3}-MLCT excited states. Figure 2(b) shows the emissions of complex in the CIE diagram (CIE = Commission internationale de I'éclairage).

Materials and methods

Equipment: infrared spectra (KBr) VARIAN 640 spectrophotometer, UV-Vis Perkin Elmer lambda 600 spectrophotometer, Spectrophotometer Fluorolog-3 (Jobin-Yvon) and Diffractometer Oxford Gemini Diffraction A. Software: DIAMOND and CrystalExplorer 17 [8].

Method: $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ (12.74 mg) was added to a stirred solution of 2,4,5-tris(4-pyridyl)imidazole (L) (20 mg) and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether (POP) (17.54 mg) in CH_2Cl_2 (2 mL) and yellow solution was obtained. The solution was stirred for 2 h at 295 °K. Yellow crystals were obtained by vapor diffusion of diethyl ether into the solution (yield: 86%).

Conclusions

One new copper(I) complexes with polypyridine chelating ligands and phosphine groups were synthesized and characterized by single-crystal X-ray crystallography, FT-IR, UV–Vis and fluorescence spectroscopy. According to X-ray structure determination, the geometry obtained in the complex was distorted trigonal pyramidal. A series of supramolecular interactions such as C/H···F, C/H···π and π···π contacts play a significant role in stabilizing the crystal structure and luminescent properties of compound 1. On the other hand, by UV-Vis spectroscopy free L exhibits bands exclusively in the UV region, while the spectrum of the compound contain bands in the visible close 400 nm due to MLCT. Due the emission of the complex was intense in the green color it can be tested in light emitting devices.

References

1. Abdel-Mohsen, et al., E. S. *Adv. Med. Sci.* **2019**, 64, 202–209.
2. Ilmi, R., Juma Al-busaidi, et al., *Coord. Chem.* **2018**, 71, 3045–3076.
3. Lin, L. *et al. J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 4495–4504.
4. Chen, L. X. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7022–7034.
5. Benazzi, E. *et al. Electrochim. Acta* **2018**, 271, 180–189.
6. Báez-Castro, A. *et al. J. Mol. Struct.* **2015**, 1099, 126–134.
7. Yang, L., Powell, D. R. & Houser, R. P. *Dalt. Trans.* **2007**, 955–964.
8. M. J. Turner, J. J. et, al. **2017**.

SÍNTESIS DE ALCOHOLES QUIRALES MEDIANTE CATÁLISIS ASIMÉTRICA POR COMPLEJOS DE RUTENIO (II) Y RODIO (III) CON BASES DE SCHIFF REDUCIDAS

Moreno-Urbalejo, Jonathan [(1)]; Rocha-Alonzo, Fernando*[(2)]

[(1)] *Departamento de Investigación en polímeros y materiales. Universidad de Sonora. Hermosillo, Son., México. 83000. Email: a212204231@unison.mx*

[(2)] *Departamento de ciencias Químico-Biológicas. Universidad de Sonora. Hermosillo, Son., México. 83000.. Email: fernando.rochaalonzo@unison.mx*

Resumen: La catálisis asimétrica permite la síntesis de compuestos enantiomericamente puros de gran demanda en la industria farmacéutica, para ella se utilizan auxiliares como complejos con metales de transición y ligantes quirales. Las bases de Schiff y sus análogos reducidos en forma de aminas secundarias junto a iones de rutenio(II) y rodio(III) han mostrado actividad catalítica para la reducción de cetonas y obtención de alcoholes quirales.

***Palabars claves*:** Bases de Schiff reducidas, complejos de rutenio(II), complejos de rodio(III), catálisis asimétrica, alcoholes quirales.

Introducción

Los sistemas biológicos poseen una alta especificidad con relación a la interacción con compuestos quirales; las proteínas tienen sitios activos específicos que solo pueden reconocer o sintetizar un determinado enantiómero, de ahí que solo puedan interactuar con L-aminoácidos o D-carbohidratos. Las moléculas bioactivas como los fármacos se encuentran en una situación similar, los sistemas biológicos solo reconocen un enantiómero para obtener el efecto deseado, mientras que el resto de las moléculas no y se desecharán del cuerpo sin efecto en el mejor de los casos. [1]

Los alcoholes quirales representan una familia de fármacos quirales muy interesantes por sus propiedades terapéuticas directas y por su uso como precursores de otros compuestos. En la Figura 1 podemos observar la estructura general de un alcohol quiral (a), la estructura del (R)-Isoproterenol (b) y de (R)-N-Metil-1-fenil-3-amino-1-propanol (c), los cuales se utilizan para tratar diversos trastornos psicológicos como depresiones mayores, trastorno bipolar y trastorno obsesivo-compulsivo.[2] Con la intención de obtener catalizadores que permitan la obtención de alcoholes de estructura similar a los mostrados en la figura 1, presentamos la síntesis de ligantes bidentados obtenidos mediante la reducción de base de Schiff orto-sustituidas, los cuales se utilizarán para formar complejos de rodio(III) y rutenio(II) y se evaluarán como catalizadores asimétricos en la formación de los alcoholes quirales mencionados.

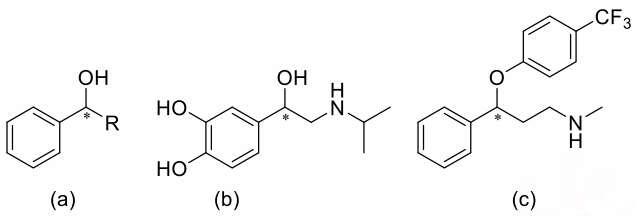
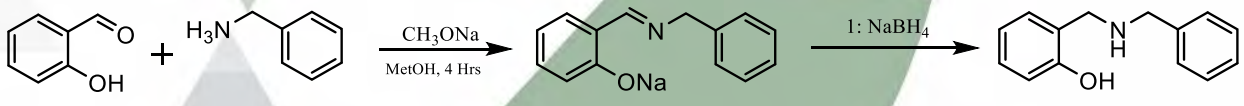


Figura 1. Fármacos derivados de alcoholes quirales.

Resultados y discusiones

Se sintetizó la base de Schiff 1 a partir del salicilaldehído y la bencilamina. La formación de **1** fue identificada por la coloración amarilla, característica de las bases de Schiff, a una banda con máximo de absorción en el ultravioleta (λmax = 400 nm), cuya anchura se extiende a la región violeta (color complementario) del espectro electromagnético asignada a transiciones n-π* y asociada a la presencia del nitrógeno de la base de Schiff [3]. En su espectro de infrarrojo se observó la desaparición de la señal a 1661 cm^{-1}, asociada a la vibración de estiramiento del enlace C=O del aldehído, y de las señales a 3365 y 3228 cm^{-1}, asociadas a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo NH_2 de la bencilamina; asimismo, se observó la aparición de una banda a 1635 cm^{-1}, correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=N del grupo azometino. Una vez formada la base de Schiff, 1, esta se redujo haciéndola reaccionar con borohidruro de sodio. La formación del compuesto de interés, 2, se confirmó gracias a la desaparición de la coloración amarilla, la aparición en el espectro de infrarrojo de una señal a 3292 cm^{-1} correspondiente al estiramiento N-H de una amina secundaria y la desaparición de la señal correspondiente al grupo azometino. En la Figura 3 se presenta el espectro de RMN ^1H de **2** y se muestra la asignación de cada protón; a 4 ppm se encuentran los protones del grupo metileno que formaban parte del salicilaldehído, a 4.2 ppm se observan los protones del metileno que originalmente pertenecían a la bencilamina, el protón del grupo hidroxilo se desplazó a 9.5 ppm y finalmente los protones aromáticos del fragmento del salicilaldehído se encuentran menos desprotegidos que los del fragmento perteneciente a la bencilamina. La evidencia espectroscópica confirmó la formación del compuesto de interés.



1 **2**

Figura 2. Esquema de síntesis del compuesto 2

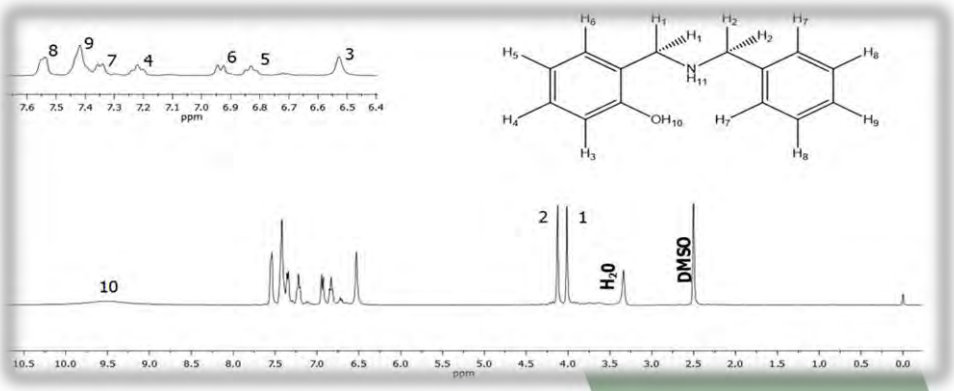


Figura 3. Espectro de RMN ^{1}H. 400 MHz DMSO-d6

Materiales y métodos

Utilizando el método modificado de Lu [4], se preparó una solución de 1 mmol de bencilamina en 25 mL de metanol la cual permaneció en agitación constante por 4 horas después de agregársele 1 mmol de salicilaldehído gota a gota. Una vez terminada la reacción, se enfrío el matraz en un baño de hielo y se agregaron 2 mmol de borohidruro de sodio disueltos en 5 mL de metanol. Después de una hora, el disolvente se evaporó con vacío y se lavó el producto con metanol frío para proceder a secarse en una estufa. La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo se realizó en un equipo Perkin Elmer GX mediante la técnica de ATR, el espectro de RMN ^{1}H se obtuvo en un equipo Bruker Avence de 400 MHz con TMS como estándar interno y el espectro de UV-VIS se obtuvo de un equipo Lambda 20.

Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó la base de Schiff reducida 2 y se pretende extender esta síntesis mediante el uso de aminas quirales, con la intención de obtener ligante potenciales para formar complejos de rutenio(II) y rodio(III) y evaluarlos en catálisis asimétrica para obtener alcoholes quirales.

References

1. Davies, N. M. *Advances in Pharmacy 2003*, *3*, 242–252.
2. Baydaş, Y., Dertli, E., & Şahin, E.. *Synthetic Communications 2020, 1–11.*
3. Pridmore, R. W. Color Research & Application, 2021 46(2), 482-488.
4. Lu, G., Zheng, F., Wang, L., Guo, Y., Li, X., Cao, X., Wang, C., Chi, H., Dong, Y., & Zhang, Z. *Tetrahedron: Asymmetry 2016*, *27*(16), 732–739.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF THIOSEMICARBAZONES AND ITS BISMUTH COMPLEXES

Beltran-Torres, Melissa [(1)]; Sugich-Miranda, Rocio [(1)*]; Velazquez-Contreras, Enrique; Santacruz-Ortega, Hisila [(2)]

[1] *Departamento de Invesitgación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 83000, México*

[2] *Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 83000, México*

Email: melissabt21@gmail.com

Abstract:

There are several studies of coordination compounds of thiosemicarbazones with different metals, however there is a lack on the study of complexes of bismuth with thiosemicarbazones. The interest of studying bismuth lies in the fact that these compounds have been widely used in the medicinal field for decades since they have high effectiveness and low toxicity in different therapies for microbial infections such as syphilis, diarrhea, gastritis and colitis [1-3]. Due to the biological importance that these molecules present, the objective of the work is to carry out the synthesis and characterization of new thiosemicarbazones as well as their complexes with bismuth for possible antibacterial agents.

.

***Keywords*:** Thiosemicarbazones, bismuth complex, antibacterial, micrwave assisted synthesis.

Introduction

With the widespread increase in antimicrobial resistance, most traditional sources of new drug compounds have been intensively explored for new classes of antibiotics. Within this new drug compounds, metal complexes had been and are being studied with the aim to solve the antimicrobial resistance problematic. Metal compounds have access to unique modes of action and exist in a wider range of three-dimensional geometries than purely organic compounds.

These properties make them interesting starting points for the development of new antibiotics. The wide range of metal-ligand combinations makes it possible to design new entities with various physical properties and chemical reactivities including charge, solubility, strength of metal-ligand bonds, Lewis acidity, metal-based redox potentials and outer sphere interactions. With the aforementioned, there are in the literature a great variety of ligands with which a metal can be coordinated, within these ligands are thiosemicarbazones. From the coordinative point of view, thiosemicarbazones can act as bidentate ligands, both neutral and monoanionic and can lead to the formation of neutral, anionic or cationic complexes. They can behave as ligands of different

denticity, and the sulfur atom, one or more nitrogen atoms and other heteroatoms located in adjacent groups can participate in the coordination.

In the last decade, there has been an interest to form bismuth compounds with thiosemicarbazones due to the several biological properties that this metal can present. It is well known that bismuth is used to eradicate *Helicobacter pylori* and that the toxicity of bismuth salts has been reported to be low. The observed diversity of the antibacterial activity of the complexes has provided insights into the possible structure-activity relationship of the mode of action of these compounds. Several bismuth complexes had been reported as antibacterial agents, anyhow the action mechanism of these complexes has not been understood completely.

Therefore, the objective of this study is to synthesize new thiosemicarbazones and its bismuth complexes using microwave radiation with the aim to be used as potential antibacterial agents. The NMR (1H and 13C), FTIR, and UV-Vis spectra is presented.

Results and discussion

The ^{1}H NMR spectra of the ligand and its complex is presented in Figure 1. The disappearance of the proton from NH_2 and NH from the thiosemicarbazone moiety confirms that the bismuth ion is coordinated through this part of the molecule and chemical shift of C=S from the 13C NMR spectra also confirms that sülfür is part of the coordination of the metal.

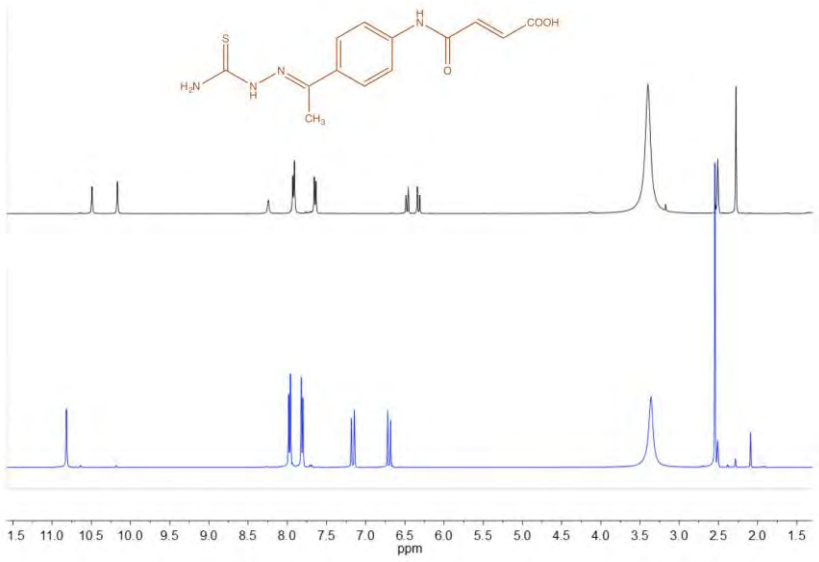


Figure 1. ^{1}H NMR spectra of 4-tiomal (black) and its bismiuth complex (blue).

Materials and methods

A two-step reaction procedure was followed to obtain the thiosemicarbazone (4-tiomal) presented in this work. Briefly, 10mmol of 4-aminoacetophenone and 10.1mmol of maleic anhydride were added 8mL of previously dry DMF and was left with stirring for 24hr. DMF was removed from the mixture and the product precipitated when 20ml of distilled water were added. The precipitate was filtered off and dried in vacuo to obtain the precursor 4-mal. To obtain the thiosemicarbazone (4-tiomal), equimolar amounts of thiosemicarbazide and 4-mal were added 4mL of methanol in a microwave tube and proceeded to the microwave at 80°C for 18min with a few drops of acetic acid. With a cold solution ethanol-water the thiosemicarbazone precipitated and was filtered off and dried in vacuo.

For the synthesis of the bismuth complex (4Bitiomal) a ratio of 2:1 ligand to metal was used. In the microwave tube 4mL of acetone were added with a few drops of HCl at 55°C for 30min. The solution was left to evaporate, and a yellow precipitate was obtained.

Conclusions

The formation of a new bismuth complex using thiosemicarbazone has been successfully synthesized using microwave irradiation. Through spectroscopic techniques, an elucidation of the coordination of the metal to the 4-tiomal can made, where the hypothesis that the thiosemicarbazone moiety, due to the affinity of bismuth with sulfur atoms is confirm.

References

1. Yang, N., & Sun, H. **2007**, Coordination Chemistry Reviews, 251(17-20), 2354–2366.
2. Shaikh, A. R., Giridhar, R., & Yadav, M. R. **2007**, International Journal of Pharmaceutics, 332(1-2), 24–30.
3. Halwani, M., Hebert, S., Suntres, Z. E., Lafrenie, R. M., Azghani, A. O., & Omri, A. **2009**, International Journal of Pharmaceutics, 373(1-2), 141–146.

ESTUDIO DE SIMULACIÓN ENZIMA-LIGANDO DE LA MEDICARPINA Y TRES DERIVADOS ALIFÁTICOS SOBRE LA ENZIMA LACASA, Y SU EFECTO DE INHIBICIÓN SOBRE *Trametes versicolor*

Morales-Palacios, Fredy G.[(1)]; Herrera-Bucio, Rafael [(1)*].
[(1)]*Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigacion Químico Biológicas. Email: rhbucio@yahoo.com.mx*

Abstract: Se llevo a cabo la preparación de tres derivados alifáticos (dos éter y un éster) de medicarpina, con el fin de observar el aumento o disminución de la actividad inhibitoria sobre el hongo *Trametes versicolor*, además de llevar a cabo un análisis de simulación de cada compuesto con la enzima lacasa con la finalidad de obtener un mecanismo de inhibición de la enzima y por consecuencia del hongo *Trametes versicolor*. De lo cual se comprobó mediante RMN la formación de los tres derivados, y los ensayos de inhibición mostraron un aumento de la actividad con el derivado acetilado en comparación de la medicarpina. Y mediante los estudios de simulación se propone que mientras exista un número mayor de puentes de hidrogeno e interacciones fuertes de los ligandos en el sitio de entrada del sustrato, se llevara a cabo la inhibición de la enzima lacasa

***Keywords*:** *Simulacion, medicarpina, RMN, lacasa, durabilidad.*

Introducción

En nuestro grupo de trabajo[1], se aisló del duramen de *Andira inermis* la medicarpina, un compuesto que probo su efecto antifúngico sobre el hongo *Trametes versicolor* al inhibirlo al 100% a una concentración de 150 mg/L. Este hongo degradador de madera es el más común y agresivo, razón por lo que las normas americanas (ASTM 1994)[2] lo recomienda para ensayos de durabilidad. El mecanismo de degradación del hongo se debe principalmente a la enzima extracelular lacasa, la cual emplea un mecanismo oxido-reductor en hospederos para el desarrollo y crecimiento del hongo.

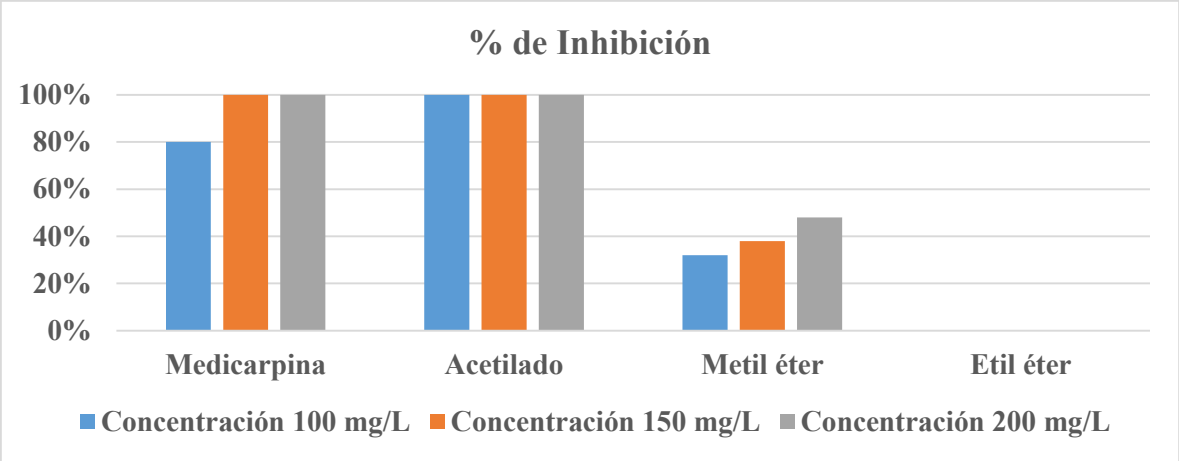
La mayoría de los procesos biológicos dependen de las interacciones de los receptores moleculares y sus ligandos, por lo que el reconocimiento molecular juega un papel clave en los eventos biomoleculares tales como: interacciones enzima-sustrato, proteína-inhibidor y ácido nucleico-inhibidor[3]. En los últimos años se han dado a conocer una serie de grandes avances en los cálculos teóricos que han favorecido el uso y la popularidad de los estudios *in silico* (computacionales) para el análisis de moléculas de interés biológico; ello se ha convertido en parte integral de la investigación industrial y académica dirigida al diseño y descubrimiento de fármacos[4].

Resultados y discusión

La obtención de cada uno de los derivados se corroboro mediante RMN-^{1}H. Las pruebas de inhibición se realizaron a diferentes concentraciones (**Tabla 1**), tomando en cuenta la concentración a la que inhibe la medicarpina al hongo Trametes versicolor, ya que lo que se busca es el aumento o disminución de la actividad biológica. Y como se observa, los derivados metil y etil éter disminuyen su actividad biológica considerablemente, en cambio, el derivado acetilado mostro un

aumento en la actividad debido a que inhibe al hongo al 100% a una concentración menor que la mostrada por la medicarpina.

Tabla 1. Porcientos de inhibición de medicarpina y sus derivados alifáticos



Los estudios de simulación se basaron en bibliografía reportada[5], lo cual sugiere que el efecto inhibidor, se debe al bloqueo de la entrada del sustrato (oxigeno) hacia el TNC por la medicarpina, siendo este lugar donde se llevó a cabo el mejor acoplamiento (menor energía de unión) de este estudio de simulación. Sin embargo, en el análisis realizado en este trabajo, los tres derivados de medicarpina se anclan en este sitio con una menor energía de unión similar a la presentada por la medicarpina. Por lo que se recurrió a un análisis más puntual, el cual fue observar las interacciones presentadas por cada uno de los compuestos. Lo cual dio como resultado que la medicarpina y el derivado acetilado presentaron puentes de hidrogeno (color verde) e interacciones más fuertes (color azul) (**Figura 1**), y en el caso de los derivados metil y etil éter no se observan puentes de hidrogeno y sus interacciones son débiles (color morado).

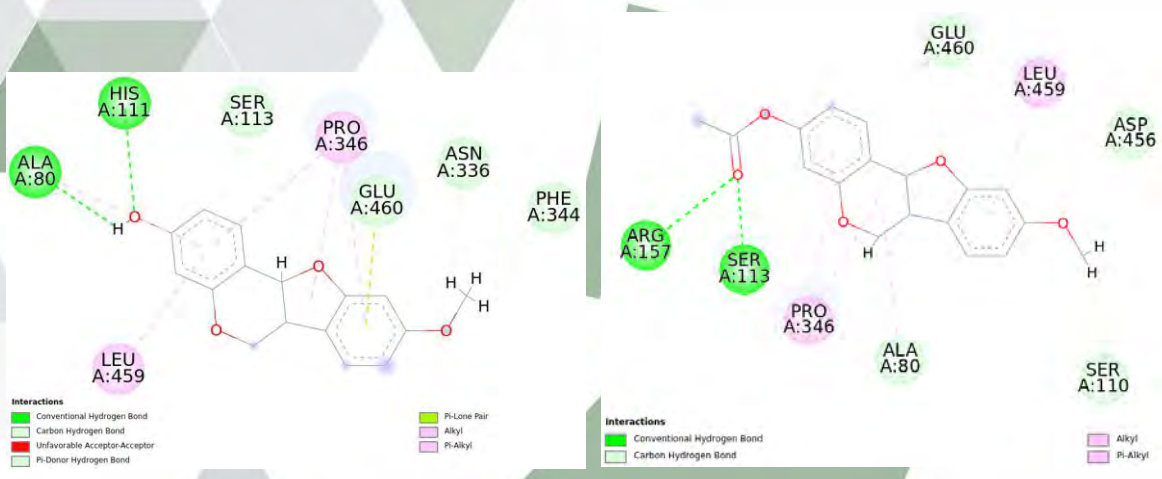


Figura 1. Interacción de la medicarpina (Izq) y el derivado acetilado (Der) con aminoácidos de la enzima lacasa en la entrada del sustrato.

Materiales y metodos

La medicarpina se obtuvo del extracto de AcOEt del árbol *Andira inermis*. El derivado éster (acetilado) se preparó empleando como base piridina y anhídrido acético dejando reaccionar 24 horas a temperatura ambiente; los derivados éter se prepararon empleando como base hidróxido de sodio, THF como disolvente y yoduro de metilo y bromuro de etilo respectivamente como reactante, dejando reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente.

Las pruebas de inhibición se realizaron en cajas Petri empleando agar papa dextrosa, los derivados se agregaron al medio de cultivo antes de solidificar y posterior de su solidificación se inoculo con el micelio del hongo *Trametes versicolor*, dejando incubar por 7 días a 28°C, estas pruebas se realizan por triplicado y el porcentaje de inhibición se determina con la ecuación:

$$\textbf{\% de inhibición} = \frac{\textbf{Crecimiento control – Crecimiento tratamiento}}{\textbf{Crecimiento control}} \textbf{ x 100}$$

Para el análisis por simulación se empleó el software AutoDock, en el cual se realizó una estrategia de búsqueda, lo cual es un análisis de todos los modos posibles de unión entre ligando y receptor, empleando un grid total de la enzima con 800 poses por cada compuesto, con la finalidad de tener un numero representativo de cada simulación y observar los sitios de mayor frecuencia y afinidad. La estructura tridimensional de la enzima lacasa se obtuvo de la base de datos Protein Data Bank (PDB), con la clave 1GYC.

Conclusiones

Con lo reportado en la bibliografía y los estudios realizados en este trabajo, se planteó, que la actividad de inhibición es atribuida principalmente a la formación de puentes de hidrogeno e interacciones fuertes generadas por los compuestos con aminoácidos en el sitio de entrada del sustrato (oxigeno) de la enzima lacasa, lo cual generaría la interrupción del mecanismo de reducción, mecanismo por el cual se lleva a cabo la degradación de los compuestos y por el que se genera nutrientes para la enzima, y por consiguiente se llevaría a cabo la inhibición del hongo *T. versicolor*.

Referencias

1. Morales P. F. G. Análisis espectroscópico de compuestos del duramen de maderas durables que inhiben a *Trametes versicolor*. Tesis Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera. UMSNH. Morelia, Michoacán, **2016**.

2. Annual Book of Standard, ASTM. Designation D: 2017-81. Standard method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of Woods, **1994**.

3. Mohan, V., Gibbs, A. C., Cuminngs, M. D., Jaeger, E. P., DesJarlais, R. L. Docking: Successes and Challenges. Current Pharmaceutical Design, **2005**, Vol. 11, 323-333.

4. Velásquez, M., Drosos J., Gueto, C., Márquez, J., Vivas Reyes, V. Método acoplado Autodock–PM6 para seleccionar la mejor pose en estudios de acoplamiento molecular. Rev. Colomb. Quim., **2013**. Vol. 42 (1).

5. Martínez Sotres, C., Rutiaga, J. G., Herrera, R., Gallo, M., López Albarrán, P. Molecular docking studies on the inhibitory effect of medicarpin in a *Trametes versicolor* laccase has been submitted. Molecular Simulation. Wood Sci Technol, **2015,** 49 (4), 857–868.

MAGNETIC BIOPOLYELECTROLYTES

Santiago, Estephany [(1)]; Vazquez-Mena, Oscar [(2)]; Fullerton, Eric [(2)]; Brock, Jeffrey[(2)]; Oropeza-Guzmán, Mercedes Teresita [(3)*]

[(1)]*Centro de graduados e investigación en química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Tijuana, Baja California, México.*

[(2)]*Nanoengineering, University of California San Diego, San Diego, California, USA.*

[(3)]*Posgrado en Ciencias de la ingeniería, Instituto Tecnológico de Tijuana, Tijuana, Baja California, México.*

Abstract: Polyelectrolytes are polymers composed of ionizable groups charged either positively or negatively. Polyelectrolytes can be classified by their origin in biological (natural) and synthetic, although either natural and synthetic polyelectrolytes can fall under the definition of biopolyelecrolytes due they are biodegradable, biocompatible, and non-toxic. Even though biopolyelecrolytes have been studied for water treatment application for many years their utilization still somehow limited. To improve these materials, in this work we show the surface modification of iron-oxide magnetic nanoparticles with biopolyelecrolytes producing magnetic biopolyelecrolytes that can be easily recovered after their use in water treatment.

***Keywords*:** iron-oxide magnetic nanoparticles, magnetic biopolyelecrolytes

Introduction

Polyelectrolytes are polymers composed of ionizable groups constituted by a single type of monomer subunit charged either positively or negatively.[1,2] Some other polyelectrolytes possess a neutral charge depending on their composition (betaine polymers or polyampholyte) and are classified as zwitterionic polymers because they contain both positively and negatively charged regions but with an overall neutral charge.[2]

Polyelectrolytes can have a biological origin, produced from natural sources either chemically synthesized from a biological material or entirely biosynthesized by living organisms, some examples are: nucleic acids, polysaccharides, polypeptides, chitin, chitosan, alginate, Polygalacturonic Acid (pectin), among others.[3,4] On the other hand, polyelectrolytes can be fully synthetic (man-made), some synthetic polyelectrolytes are: Poly(acrylic acid), Poly(methacrylic acid), Poly(ethylene sulfonic acid), Poly(styrene sulfonic acid), Poly(phosphoric acid), Poly(vinylamine), Polyethylene glycol (PEG), etc.[1] Additionally, either biological/natural and synthetic polyelectrolytes can fall under the definition of biopolyelecrolytes due they are biodegradable, biocompatible and non-toxic.

The combination of polymeric and electrolyte behavior makes biopolyelecrolytes useful in many fields,[1] specially for biomedical applications[5] (drug delivery agents, tissue engineering, and wound healing), and water treatment[6] (Flocculation-coagulation). Biopolyelecrolytes have been studied and utilized in coagulation-flocculation processes for water treatment for many years, but these sorbents are difficult to separate from treated water and, making their utilization somehow

limited.[6,7]

An alternative to this limitation, is the use of magnetic nanomaterials that offer the advantage of facile and rapid recover of the biopolyelecrolytes, assisted by magnetic separation.[7] Therefore, in this work we propose and show the surface modification of magnetite nanoparticles (MNP) with four biopolyelecrolytes, magnetic chitosan (MCH), magnetic Polyethylene glycol (MPEG), magnetic Polygalacturonic Acid (PGA), and magnetic chitosan-Polyethylene glycol (MCH-PEG), for water treatment purposes.

Materials and methods

Raw magnetite nanoparticles (MNP) and magnetic biopolyelecrolytes (MCH, MPEG, PGA, and MCH-PEG) synthesis was carried out using chemical coprecipitation following the methodology reported by Santiago *et al* with a molar ratio of Fe^{2+}: Fe^{3+} = 1: 2 in an inert atmosphere environment.[8] The magnetites were recovered by magnetic decantation. After that, they were placed in a desiccator and stored until their use.

MNP and magnetic biopolyelecrolytes characterization

MNP and magnetic biopolyelecrolytes were characterized by the following methods: FT-IR for the characteristic functional groups of the molecules, Zeta Potential (Z-Potential) and Dynamic Light Scattering (DLS) to study the size and charge behavior of the polyelectrolytes in solution at different pH values (pH 2 to 12) , Thermogravimetric Analysis (TGA) to study the material's decomposition pattern and degree of functionalization and VSM to probe their superparamagnetic properties necessary for their recover from water.

Results and discussion

We proved the correct synthesis of MNP and four different magnetic biopolyelecrolytes (MCH, MPEG, MPGA and MCH-PEG), using different characterization techniques. FT-IR spectrums shows the characteristic bands from the functional groups of the different polymers, and the characteristic signal of Fe-O at 550 cm^{-1} corresponding to magnetite particles. TGA shows a greater decomposition of the modified materials. VSM proved that the obtained magnetic biopolymers are indeed superparamagnetic. Finally, with the DLS and Z-potential analysis demonstrated the pH response of each magnetic biopolyelecrolytes, all the materials have different isoelectric points and different sizes in suspension that are due to the functional groups, and at water treatment conditions of pHs 6 to 8 MNP, MPGA, MPEG and MCH-PEG, behaves as anionic biopolyelecrolytes and chitosan as cationic biopolyelecrolyte.

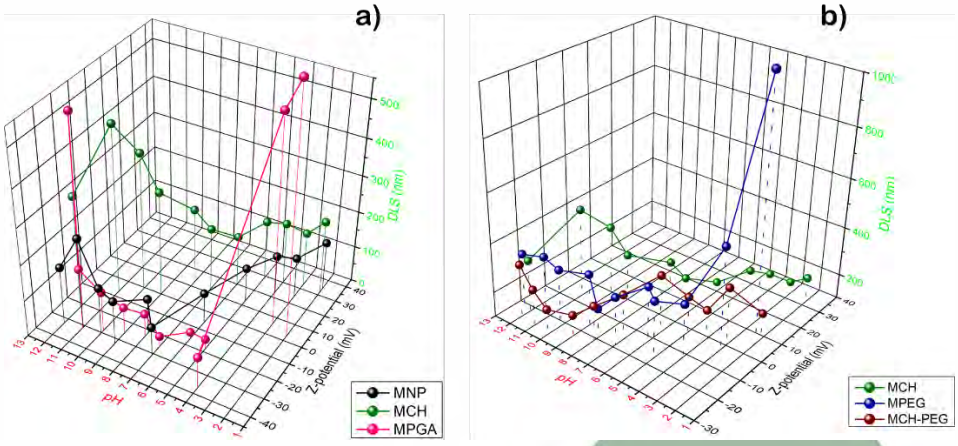


Figure 1. Comparison of Z-potential and DLS vs pH (2 to 12) of the different biopolyelecrolytes.

Conclusions

We demonstrated the surface modification of MNP with four different biopolymers to produce magnetic biopolymers. Due to their size and charge properties, these materials have potential application in water treatment for a broad of different pollutants due to their anionic and cationic behavior. Additionally, thanks to their superparamagnetic properties can be easily recovered and use it for further purposes, making this technology sustainable and environmental friendly.

References

1. Budd, P. M. 11 – Polyelectrolytes; Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 215–230.

2. Bernards, M. T. 2 - Environmentally Responsive Polyelectrolytes and Zwitterionic Polymers; Woodhead Publishing: Oxford, 2015; pp 45–64.

3. Smith, A. M.; Moxon, S.; Morris, G. A. 13 - Biopolymers as Wound Healing Materials; Woodhead Publishing, 2016; pp 261–287.

4. MacGregor, E. A. Biopolymers; Academic Press: New York, 2003; pp 207–245.

5. Jayasuriya, A. C. 8 - Production of Micro- and Nanoscale Chitosan Particles for Biomedical Applications; Woodhead Publishing, 2017; pp 185–209.

6. Bolto, B.; Gregory, J. *Water Res*. **2007**, *41*, 2301–2324.

7. Soares, S. F.; Fernandes, T.; Trindade, T.; Daniel-da-Silva, A. L. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 151–164.

8. Santiago, E., Pina-Luis, G., Martinez-Quiroz, M., Perez-Landeros, O., Rosas-González, N., Valdez-Salas, B., Oropeza-Guzman, M. T. *Adv. Sustainable Syst*. **2021**, *5*, 2000236

SÍNTESIS MATERIALES CATÓDICOS BASADO EN ESPINELAS DE NÍQUEL PARA BATERÍAS Zn-AIRE RECARGABLES

José Béjar[(1)]; Anabel D. Delgado[(1)], Minerva Guerra-Balcazar[(2)], Lorena Álvarez-Contreras[(1)*], Francisco Espinosa-Magaña[(1)], Alfredo Aguilar-Elguezabal[(2)] y Noé Arjona[(2)]

[(1)]Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.,Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua C.P.31136,Mexico

[(2)] Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro C.P. 76703, México

[(3)]Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Querétaro C.P.76703,Mexico

**lorena.alvarez@cimav.edu.mx*

Resumen

Este trabajo propone la síntesis de catalizadores basados en óxidos tipo espinela sobre papel de carbón mediante cronoamperometría para su uso como catalizadores de las reacciones del oxígeno. Las espinelas $NiMn_2O_4$ y $NiCo_2O_4$ obtenidas, se confirmaron por XRD. Adicionalmente, la morfología y microestructura de los materiales se analizó mediante SEM, mientras que la composición elemental se determinó a través de EDS, encontrándose relaciones de Ni:Mn y Ni:Co cercanas las teóricas de 1:2. La actividad electrocatalítica se estudió usando voltamperometría lineal, alcanzado potenciales similares a los presentados por los metales nobles. Finalmente, se realizaron pruebas en un prototipo de batería.

Keywords*: *$NiMn_2O_4$, $NiCo_2O_4$, Batería Zn-Aire, Reacciones del oxígeno

Introducción

Las baterías Zn-Aire poseen una densidad energética teórica de 1084 $W*h*kg^{-1}$ o, por lo que son una tecnología interesante para sustituir a las batería Ion-litio[1].

Pese a ello, estas necesitan llevar a cabo las reacciones de evolución y reducción de oxígeno (carga y descarga) durante su funcionamiento, las cuales tiene el inconveniente de hacer uso de electrocatalizadores para ocurrir de manera eficiente[2]. Debido a su alta actividad catalítica, por muchos años se han empleado metales nobles como catalizador, pero dado su alto costo, resulta ser un factor limitante para extender la aplicación de esta tecnología, por lo que, encontrar materiales que puedan llevar a cabo tales reacciones manteniendo un costo asequible, es el reto más importante de estos dispositivos.

En ese sentido, los óxidos tipo espinela han llamado poderosamente la atención, ya que poseen actividad electrocatalítica hacia ambas reacciones y pueden estar constituidos por metales no nobles, además permiten combinar elementos con diferentes estados de oxidación en una misma estructura cristalina, logrando un efecto sinérgico[3]. Dentro de los metales más prometedores se encuentran el níquel, cobalto y manganeso, los cuales, además de poseer actividad catalítica hacia una u otra reacción, pueden formar estructuras espinela, sin embargo, para lograr un óptimo desempeño, ese necesario emplear un sustrato o soporte conductor que mejore sus propiedades eléctricas[4].

Por lo tanto, en este trabajo se propone realizar la síntesis de las espinelas $NiCo_2O_4$ y $NiMn_2O_4$ sobre sustratos conductores de carbono mediante técnicas electroquímicas, lo cual, además de mejorar la conductividad eléctrica, disminuye las interfaces existentes, disminuyendo la resistencia a la transferencia de carga.

Metdología experimental

La síntesis de los óxidos se realizó sobre tiras de papel de carbono mediante cronoamperometría. Brevemente, se preparó un baño electrolítico empleando sales precursoras de níquel, cobalto y

manganesos, adicionalmente, se gregó nitrato de sodio como electrolito soporte. Los electrodepósitos se realizaron a diferentes concentraciones de sales metálicas, manteniendo tiempos de 3 minutos, una vez transcurrido el tiempo, los materiales fueron lavados con agua desionizada, secados a temperatura ambiente y posteriormente fueron sometidas a tratamiento térmico por 3h a 300°C.

Con la intención de corroborar la formación de la estructura cristalina deseada, así como sus composición, las muesttras fueron caracterizadas fisicoquímicamente mediante difracción de rayos X y EDS. Concernienten a la actividad electrocatalítica hacia las reacciones del oxígeno, los materiales fueron caracterizadons electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica y lineal. Finalmente, los materiales fueron evaludados en un prototipo de batería Zn-aire

Resultados

Las figuras 1y 2 muestran los restulados de EDS y mapeo elemental para la espinela de $NiCo_2O_4$ obtenida, se puede observar que la distribución de los elementos es homogénea, lo cual sugiere que se obtuvo la estructura cristalina, pues de no presentar una distribución con este comportamiento, se podría inferir que se exisite la presencia de óxidos monometálicos, adicionalmente, la composición elemental es muy cercana a esperada, es decir 2:1 (Co:Ni y Mn:Co). De igula manera, es necesario corroborar la aseberación antes realizada mediante difracción de rayos X.

En referencia a la evaluación electrocatalítica, la figura 3 muestra los resultados de voltamperometría lineal para las espinelas de $NiCo_2O_4$ y $NiMn_2O_4$ que mejor desempeño mostraron para la evolución de oxígeno, donde la mayor actividad se obtuvo a distintas relaciones molares para cada sistema. Adicionalmente, la espinela $NiMn_2O_4$ muestra el mejor desempeño, con una corriente de casi 80 mA, mientras que los potenciales de inicio fueron iguales en ambos casos, lo cual no sucedió en el potencial necesario para alcanzar los 10 mA, donde se puede observar que la espinela de Ni y Mn requirió 30 mV menos de sobrepotencial.

Conclusiones

Mediante el método de síntesis aplicado fue posible desarrollar espinelas de níquel-cobalto y níquel-manganeso con composiciones cercanas a lo calculado, donde se pudo observar el efecto que tuvieron las relaciones molares sobre su actividad electrocatalítica hacia la reacción de envolución de oxígeno

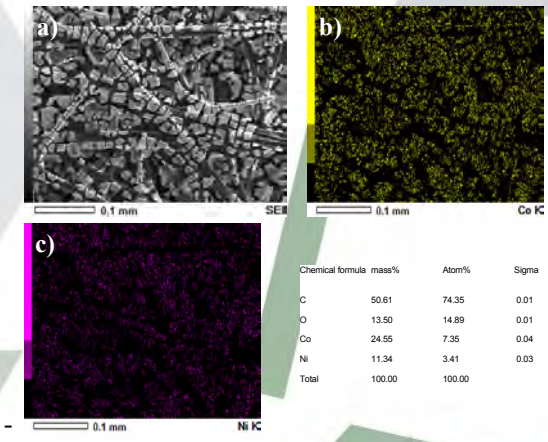


Figura 1. Mapeo y composición elemental de la espinela $NiCo_2O_4$ a) Micrografía SEM, b) Cobalto y c) Níquel.

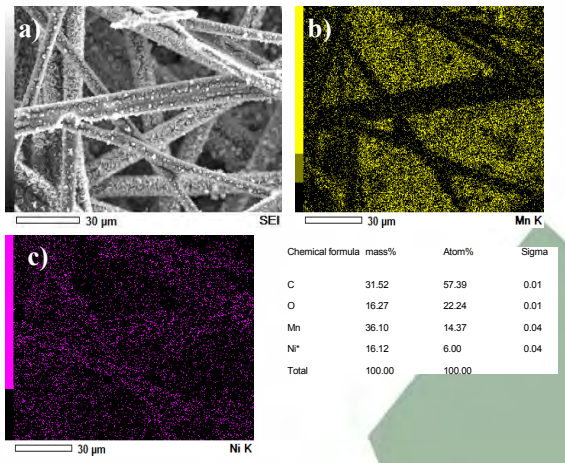


Figura 2. Mapeo y composición elemental de la espinela $NiMn_2O_4$ a) Micrografía SEM, b) Manganeso y c) Níquel.

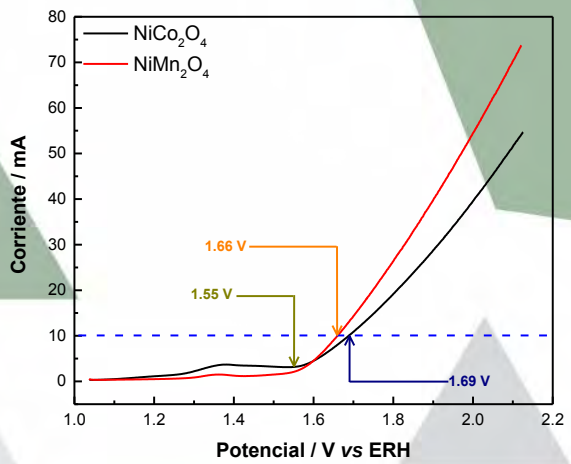


Figura 3. Actividad hacia la reacción de evolución de oxígeno para las espinelas sintetizadas

Referencias

[1] T. Yu, R. Cai, Z. Chen, Zn – Air Batteries, in: Met. Batter. Fundam. Appl., First edit, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2018: pp. 265–291./*/

[2] X. Cai, L. Lai, J. Lin, Z. Shen, Recent advances in air electrodes for Zn–air batteries: electrocatalysis and structural design, Mater. Horizons. 4 (2017) 945–976. https://doi.org/10.1039/c7mh00358g.

[3] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond, Chem. Rev. 117 (2017) 10121–10211. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051.

[4] H. Osgood, S. V Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu, Nano Today Transition metal (Fe , Co , Ni , and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media, Nano Today. 11 (2016) 601–625. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.09.001.

CHARACTERIZATION OF EGGSHELL NANOPARTICLES BY SPECTROSCOPY AND MICROSCOPY TECHNIQUES

Arredondo-Tamayo Benjamín [(1)*]; Gonzalez-Victoriano Lizbeth [(1)]; Mendez-Mendez Juan [(2)]; Chanona-Pérez Jorge [(1)]; Hernandez-Varela Josué [(1)]

[(1)]*Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional. Email: ben.grun41@gmail.com*

[(2)]*Centro de Nanociencias y Micro Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional.*

Abstract: Eggshell has not been fully utilized because it is considered a waste. However, due to its abundance, it could potentially be used as a biomaterial for various applications. This is because it is a bioceramic material with high inorganic content (96%) and low organic matter (4%). Therefore, in the present study it was proposed to obtain eggshell nanoparticles which were obtained by a ball milling process at different milling times. For eggshell characterization, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy were used to obtain information about its morphology, particle size, structural arrangement and crystallinity.

Keywords: Eggshell, ball milling, nanoparticles, microstructural characterization

Introduction

Several agricultural biological resources are being recognized as emerging functional elements. Such as eggshell, which has been underestimated because it is considered a waste, but its production is high. In Mexico during 2019, a productivity of 3 million 9 thousand tons was recorded [1], so this huge amount of waste could potentially be used as a material in various applications. This is because eggshell is a bioceramic material, with both inorganic and organic composition. Calcium carbonate ($CaCO_3$) is the main component of eggshell, about 94% by weight (1% magnesium carbonate and 1% calcium phosphate), such as collagen, polysaccharides and other proteins (4%) [2]. The interactions within its structure occur at the nanometer level, which affects the mechanical performance of the eggshell. Consequently, nanomaterials had an extensive research development due to their properties, availability and wide field of applications [3]. A nanoparticle (1-100 nm) contains many surface atoms, which gives these materials different and specific properties as opposed to micro and macro particles. Several methods have been used to synthesize nanoparticles, but the most widely used for their efficiency and feasibility are particle fractionation synthesis techniques by collision and friction, such as ball milling. [4]. The main objective of this work is to obtain eggshell nanoparticles (ENP) to take advantage of this waste. The particle size, morphology and structure of ENP at different milling times (0-2 h) were characterized by X-ray

diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron (SEM) and atomic force (AFM) microscopies.

Materials and methods

Chicken eggshells were obtained from a local garbage dump and used as raw material. Distilled water, ethanol and acetone (Sigma-Aldrich) were used as eggshell cleaning agents.

The eggshells were first cleaned to remove residues and contaminants. For this, the inner membrane was mechanically removed using tweezers, then the eggshells were carefully rinsed and boiled in distilled water for 1 h. Subsequently, they were milled for 5 min with a commercial coffee grinder (Hamilton Beach). The powder was collected and soaked in acetone in a beaker for 2 h by constant stirring to dissolve residual organic compounds [6]. Excess acetone was then removed and the fine powder was dried in an oven at 60°C for 2 h. Once completely dried to powder, nanoparticles were obtained using a ball mill (Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Germany) at 0, 1 and 2 h milling. Finally, the samples were sieved at mesh (38 μm) to homogenize samples and then stored in a dry environment (Drierite desiccant) for further characterization.

Results and discussion

XRD and FTIR analysis was carried out to investigate the crystal structure and composition. The characteristic diffraction peaks are shown in Figure 1(a). Considering that the patterns of the samples exhibit a significant peak around 29° (2θ), which obtained the predominant presence of $CaCO_3$ [5]. By this analysis it can be observed that as the milling time increases, the intensity of the peaks decreases, while the feature of widening of the amorphous phase appears progressively with the increase of pore properties due to the decrease of crystallite size, i.e., the formation of nanoparticles [6, 7]. In Figure 1(b) it is observed that the largest absorption bands occur at 1792, 1415, 879 and 700 cm^{-1}, which are assigned to the C-O stretching vibrations, $(CO_3)^{2-}$ out-of-plane deformation vibration, which are the characteristic bands of ions in calcite [4]. It was found that in these bands a change in their width and height. Which are attributed to the effect of the slight increase in temperature by milling time and to the presence of impurities. The 2511 cm^{-1} band can be assigned to amine salts [4, 6].

In SEM micrographs (Figures 3(a-c)), and AFM (Figures 3(d-f)), analysis of the microstructure of ENP at 0, 1 and 2 h of milling was observed to explain the influence of milling time on its morphology. And they showed that the particle size reduction was higher with increasing grinding time. At 0 h, the particles show a larger size, irregular shape and large agglomerations. While at 1 and 2 h of milling they show smaller size and, although agglomerations are still formed, according

to the image analysis performed, they belong to the nanometric scale and there are more of them. In Figures 3(d-f) yellow arrows indicate nanoparticles and red arrows agglomerates.

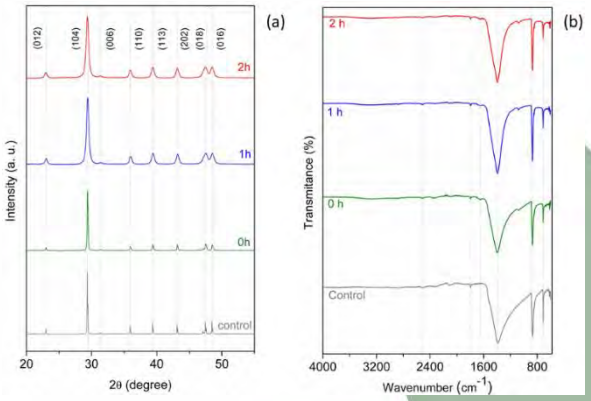


Figure 1. (a) XRD and (b) FTIR spectra of ENP, at different milling times.

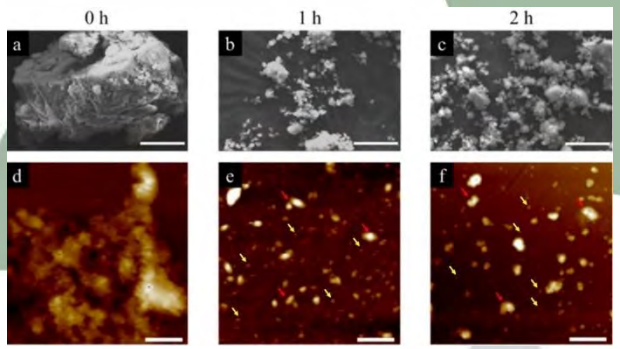


Figure 3. (a-c) SEM images, 5 µm scale bar; and (d-f) AFM images of ENP, 1 µm scale bar.

Conclusions

In this study, $CaCO_3$ nanoparticles extracted from eggshells were obtained using the "top-down" method by ball milling, which showed the influence of milling time. In addition, with the characterization techniques (spectroscopy and microscopy) used, it was confirmed, despite being a waste, that the $CaCO_3$ particles obtained are highly crystalline and of nanometric size.

References

1. Industria, Unión Nacional de Avicultores. (s.f.). Recuperado 13 septiembre, 2021, de https://una.org.mx/industria.
2. Stadelman, W. J. (2000). Encyclopedia of food science and technology (Eggshell and egg products). John Wiley & Sons, New York, 593-599.
3. Koch, C. C. (2006). Nanostructured materials: processing, properties and applications. William Andrew.
4. Baláz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin Heidelberg: Springer; 2008.
5. Moore, D. M., & Reynolds Jr, R. C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press (OUP).
6. Hassan, T. A., Rangari, V. K., Rana, R. K., & Jeelani, S. (2013). Sonochemical effect on size reduction of $CaCO_3$ nanoparticles derived from waste eggshells. Ultrasonics sonochemistry, 20(5), 1308-1315.
7. Hosokawa, M., Nishino, J., & Kanno, Y. (2007). Nanoparticle Technology Handbook 1st edition. UK: Elsevier Linacre House, Jordan Hill.

ENSAYO ANTIMICROBIANO DE HIDROGELES DE QUITOSANO CON EXTRACTO DE ROMERO Y MODIFICADOS POR TECNOLOGÍA DE PLASMA

Cuéllar-Gaona, Claudia Gabriela [(1)]; Ibarra- Alonso, María Cristina [(1)]; Dávila-Medina, Miriam Desirée [(1)]; Sáenz-Galindo, Aidé [(1)]; Narro-Céspedes, Rosa Idalia [(1)*]

[(1)]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza esq. con José Cárdenas Valdéz S/N C.P. 25280 Saltillo, Coahuila
Email: rinarro@uadec.edu.mx

Resumen: Los hidrogeles son materiales blandos muy versátiles capaces de servir como apósitos en heridas con el fin de mantener un ambiente húmedo en la herida y como vehículo para la entrega de agentes terapéuticos, entre otros. El objetivo de este trabajo fue evaluar cualitativamente la capacidad antimicrobiana de un hidrogel de quitosano cargado con extracto de romero y modificado superficialmente por tecnología de plasma. Se sembraron las cepas *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* en placas de agar nutritivo seguido de la colocación de los hidrogeles, se incubaron durante 24 horas para analizar la zona de inhibición. Los hidrogeles presentaron evidentes halos de inhibición contra las cepas patógenas utilizadas, por lo que podrían ser prometedoras herramientas para ser utilizados como apósitos para heridas.

Palabras clave: Hidrogel, quitosano, plasma, antimicrobiano

Introducción

La resistencia a agentes farmacéuticos es actualmente un problema médico (Hemmingsen y Col., 2021). Los hidrogeles de quitosano son una herramienta para ser utilizados como apósitos para heridas ya que sirve como sistema de administración de fármacos (Tran y Col., 2020). El quitosano es biocompatible y biodegradable, con la ventaja de tener propiedades mejor controladas, incluida la resistencia mecánica (Lu y Col., 2020). El objetivo de este estudio fue analizar cualtitativamente la capacidad antimicrobiana de hidrogeles de quitosano cargados con extracto de romero y modificados por tecnología de plasma frío a tres diferentes frecuencias: 100, 150 y 200 W.

Materiales y métodos

Los reactivos para la síntesis del hidrogel se adquirieron en Aldrich y se utilizaron sin tratamiento adicional; quitosano de alto peso molecular, ácido acético glacial (CH_3COOH, 99.98%) e hidróxido de sodio (NaOH, 98%). El extracto de romero se obtuvo por radiación ultrasónica a una frecuencia de 40 a 60 kW durante 60 min. Las cepas bacterianas fueron proporcionadas por el laboratorio de microbiología de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.

Síntesis de hidrogeles

Los hidrogeles se prepararon con 3% de quitosano disuelto en ácido acético glacial al 2%, se agregó extracto de romero en las siguientes concentraciones 0.001, 0.005 y 0.01 mg/mL. Se vació en pocillos de placa celular y se ajustó el pH a 7 con NaOH 0.1 M. Se dejaron secar para realizar la modificación con plasma de radiofrecuencia a 13.56 MHz, utilizando aire como recurso, los tratamientos se realizaron a 100, 150 y 200 W, a una presión de 4.5×10^{-1} mbar durante 30 minutos. El hidrogel blanco no contenía extracto de romero, ni sufrió modificación por plasma.

Ensayo antimicrobiano

Las cepas bacterianas se activaron en caldo nutritivo por una semana. Se realizaron diluciones seriales con agua destilada en tubos estériles, donde se agregó un mL del caldo nutritivo con cada cepa activada a 9 mL de agua destilada. Se tomó el tercer tubo de las diluciones para sembrar las bacterias en placas. Se prepararon placas con agar nutritivo, y se vaciaron 200 µL de la dilución en el centro de la placa y se esparció de manera uniforme en toda la placa. Seguido a esto, se colocaron los hidrogeles secos, previamente esterilizados por radiación ultravioleta. Se incubaron a 37 ºC durante 24 horas para analizar en área de inhibición.

Resultados y discusiones

Los resultados mostraron que todas las placas con agar nutritivo presentaron halo de inhibición para la cepa *Staphylococcus aureus* en las diferentes concentraciones de extracto de romero que se evaluaron (Figura 1.a), el blanco presentó nula inhibición. Sin embargo, el hidrogel con concentración de 0.01 mg/mL presentó una sensibilidad intermedia (++). Al modificar los hidrogeles a una potencia de 200 W, se obtuvo que dichos hidrogeles presentaron una inhibición abundante (+++), en comparación con los hidrogeles modificados a menor potencia. Las placas que fueron inoculadas con la cepa *Escherichia coli*, también presentaron halo de inhibición, pero la inhibición no fue tan evidente en comparación con la presentada para *Staphylococcus aureus*. Los hidrogeles modificados a una potencia de 100 y 150 W tuvieron una ligera inhibición (+). Mientras que los hidrogeles modificados a 200 W, en las tres diferentes concentraciones de extracto de romero presentaron una inhibición intermedia (++). El hidrogel blanco no presentó inhibición.

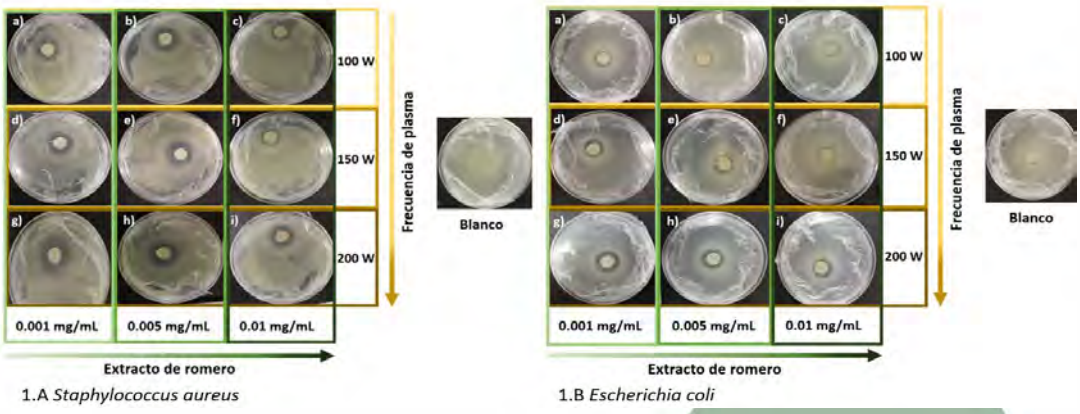


Figura 1.A Halos de inhibición para *Staphylococcus aureus.* 1.B Halos de inhibición para *Escherichia coli.*

Conclusiones

Los hidrogeles de quitosano presentaron actividad antimicrobiana contra la bacteria patógena *Staphylococcus aureus*, ya que presentó abundante inhibición. Sin embargo, para ambas cepas, la zona de inhibición aumentó conforme se fue incrementando la potencia de modificación de los hidrogeles con tecnología de plasma. Esta tecnología permite que el hidrogel obtenga mejores propiedades antimicrobianas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada a Claudia Gabriela Cuéllar Gaona, con número CVU 618041, para sus estudios doctorales.

Referencias

Lu, T.,; Huang, W. Colloids and surfaces B: Biointerfaces. **2020** 195: 111258

Hemmingsen, L.; Giordani, B.; Pettersen, A.; Vitali, B.; Basnet, P.; Skalko-Basnet, N. Carbohydrates Polymers. **2021** 117939

Tran, D. L.; Le Thi, P.; Thai, H.; Ki, P. Progress in natural Science. Materials International. **2020**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIÉSTER A BASE DE ÁCIDO CÍTRICO / ETILENGLICOL / GLICEROL

García-Fuentes, Juan José [(1)] *; Salgado-Delgado, Areli Marlen[(1)] ;Salgado-Delgado, René[(1);] Olarte-Paredes, Alfredo[(1)]; García-Hernández, Edgar[(1)].

[(1)] (Tecnológico Nacional de México (TecNM), Instituto Tecnológico de Zacatepec (ITZ)).

Email: jj_2122@hotmail.com

Resumen: Se describe la metodología empleada en la síntesis y caracterización de un poliéster utilizando ácido cítrico y plastificante (glicerol-GLY y el etilenglicol-EG). Se evaluó el poliéster a distintas concentraciones del plastificante con respecto al ácido cítrico (1:1, 1:2 y 1:3). El poliéster obtenido se caracterizó por distintas técnicas analíticas tales como Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN-C), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), además del Angulo de Contacto, así como pruebas mecánicas; las cuales evidenciaron características como, grupos funcionales, hidrofobicidad, morfología, momentos de gradación, entre otras.

Palabras clave: poliéster, etilenglicol, glicerol, ácido cítrico**.**

Introducción

El Programa Ambiental de la ONU estimó que el costo total de capital natural del uso de plástico en el sector de bienes de consumo cada año es de US $ 75 mil millones [1], lo que representa los impactos financieros resultantes de problemas como la contaminación del medio marino o la contaminación del aire causada por la incineración de plástico [2]. La investigación biotecnológica ha respondido a la necesidad de mitigar el impacto ambiental de los plásticos con innovaciones tecnológicas y de investigación [3]. Los poliésteres constituyen un grupo importante de polímeros, su interés como materiales radica en que los grupos éster son degradables hidrolíticamente [4]. Algunos estudios sobre la síntesis de poliésteres a partir de ácido cítrico y glicerol se han centrado en desarrollar materiales de poliéster con características degradables que podrían ayudar a superar el problema de la contaminación plástica. [5]. El presente trabajo propone el uso de etilenglicol como plastificante.

Resultados y discusión

En la Espectroscopia de Infrarrojo al igual que en la RMN-C se identificaron las señales que corresponden a los grupos funcionales del poliéster tales como, O-H; C-H; C = O y C-O. En el TGA se visualizaron momentos de degradación, identificando que a los 525 ^{0}C hay una degradación total para el poliéster con etilenglicol y a los 575 ^{0} C para el poliéster con glicerol. En la DSC el termograma muestra que la fracción cristalina de ácido cítrico desaparece en los polímeros sintéticos que contienen GLY o EG debido a la polimerización y al efecto de los plastificantes. En la prueba de Retención de Agua se identificó que el poliéster con diferentes plastificantes retuvo agua sin haber una diferencia significativa entre ambos. En el SEM se observa que el ácido cítrico se funde y su estructura morfológica cambia de cúbica a amorfa, correspondiente a un polímero reticulado. El Angulo de contacto reveló que todas las muestras de poliéster adsorbieron agua y los ángulos de contacto fueron inferiores a 90 °. La Prueba mecánica de tensión muestra que el uso de Etilenglicol (EG) proporciona una mejor resistencia mecánica a los poliésteres obtenidos.

Materiales y métodos

Reactivos y equipos: ácido cítrico (MERCK: CAS: 77-92-9); Glicerol (MERCK: CAS: 56-81-6); Etilenglicol (MERCK CAS: 107-21-1); Helio (Helium Gas PRAXAIR). Todo el reactivo fue adquirido en Aldrich México. Equipo de espectroscopia FTIR (Perkin-Elmer, Spectrum two, EE. UU.); Goniómetro de ángulo de contacto (México); Prensa térmica; Equipo de resonancia magnética nuclear (Bruker 400 MHz, EE. UU.); Analizador termogravimétrico (TA-Q50, EE. UU.); equipo de calorimetría diferencial de barrido (TAQ20, EE. UU.); Microscopio electrónico de barrido (JEOL-JSM 6010LA, Japón), equipo de ensayo mecánico marca Instron modelo 3345 (USA).

Metodología: Los poliésteres a base de ácido cítrico se obtuvieron mediante una polimerización por condensación de glicerol (GLY), etilenglicol (EG) en un matraz de bola de 3 bocas. Durante la instalación del sistema de reacción, se colocó un termómetro en uno de los cuellos del matraz para controlar la temperatura; se dejó un flujo de gas inerte en el mismo matraz a través del segundo cuello para desplazar el oxígeno y el vapor generado (H_2O); el tercer cuello se utilizó como salida del gas inerte. Para obtener poliéster con una proporción de mezcla de 1: 1 usando GLY o EG, se agregaron 3 g de ácido cítrico en el matraz, así como 1 mL de GLY o EG. La prepolimerización se llevó a cabo calentando la mezcla hasta alcanzar una temperatura de 140 ° C. A continuación, se

dejó reposar la mezcla durante una hora; posteriormente, el líquido se calentó a 170 ° C durante 40 min con el fin de inducir la polimerización reticulada final, que dio un poliéster en forma de espuma dura amorfa. Después de sintetizar el poliéster, se macera en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Conclusiones

Fue posible obtener un nuevo poliéster a base de ácido cítrico utilizando dos plastificantes, glicerol (GLY) y etilenglicol (EG). Los resultados de FTIR mostraron que el uso de GLY o EG aumentó las señales de los grupos éster (C = O y C – O) como resultado del proceso de síntesis de polimerización. Las señales aumentaron aún más con el uso de concentraciones más altas de plastificantes. Esto fue corroborado por el análisis de RMN, que mostró la presencia de grupos carbonilo y C-O, evidencia de la polimerización en red del poliéster. El TGA mostró que la polimerización en red aumentó la estabilidad térmica de los polímeros obtenidos en comparación con el ácido cítrico que obtuvo una temperatura de 200 ° C, 300 ° C para el polímero con GLY y 500 ° C para el polímero con EG.

Referencias

1. Mutingi, M. J Indus Eng Manage. **2013**, 6, 525–546.
2. Lechner, A.; Keckeis, H.; Lumesbergerl, F.; Zens, B.; Krusch, R.; Tritthart, M.; Glas, M.; r. Environ. Pollut. **2014**, 188, 177–181.
3. Koutinas, A. A.; Vlysidis, A.; Pleissner, D.; Kopsahelis, N.; López García, I.; Kookos, I . K.; Papanikolaou, S.; Kwan, T. H.; Ki Lin, C. S. Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 2587–2627.
4. Demina, T. S.; Maria, G.; Drozdova, M. G.; Sevrin, C.; Compère, P.; Akopova, T. A.;.sJ Molecule **2020**, 25, 1949.
5. Patil, A. M. J. Chem **2018**, 34, 538–543.

ELECTROCATALIZADORES $PdAg/MnO_2$ PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO EN UNA AEMFC

Ivan Cruz-Reyes[(1)]; Balter Trujillo-Navarrete[(1)] ; Moisés Israel Salazar-Gastélum[(1)]; Carolina Silva-Carrillo[(1)]; José Roberto Flores-Hernández[(2)] ; Tatiana Romero-Castañón[(2)]; Francisco Paraguay-Delgado[(3)]; Rosa María Félix-Navarro[(1)*]

[(1)]Tecnológico Nacional de México/ IT Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay Tecnológico, Tijuana, B.C., México

[(2)]Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, México

[(3)]Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. México

(*) corresponding author: rmfelix@tectijuana.mx (R.M. Félix-Navarro).

Resumen:

Se sintetizaron materiales bimetálicos Pd/Ag soportados sobre nanobarras de MnO_2 ($PdAg/MnO_2$) y monometálicos (Pd/MnO_2 y Ag/MnO_2) mediante reducción directa con el fin de usarlos como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en una celda de combustible de membrana de intercambio aniónica (AEMFC). En este evento se presenta la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados y los estudios de actividad electroquímica en media celda y en AEMFC.

Palabras clave: Electrocatalizadores, Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Aniónica, Reacción de Oxidación de Hidrógeno, Óxido de Manganeso.

Introducción

El agotamiento de los recursos naturales y las preocupaciones ambientales son las principales razones para el desarrollo de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, tales como celdas de combustible (FC) y baterías, etc. [1] Debido a esto, es necesario el desarrollo de catalizadores eficientes para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y ROH, las cuales son de gran importancia en las FC.

Hasta ahora, el Pt y sus aleaciones se han considerado como los mejores catalizadores para ambas reacciones. [2] Sin embargo, el Pt sigue siendo un metal caro y escaso. El Pd es un buen candidato para sustituir al Pt, aunque exhibe una actividad electrocatalítica menor y su costo sigue siendo alto. Por lo tanto, gran parte de las investigaciones se han enfocado hacia materiales baratos y abundantes, en donde los materiales a base de óxidos de metales de transición son buenos candidatos. Entre los óxidos metálicos, el MnO_2 presenta varias ventajas como su abundancia, bajo costo y alta actividad en medios alcalinos. Con el fin de incrementar la actividad intrínseca del

MnO_2 se han propuesto varios métodos como la inducción de defectos superficiales o vacantes de oxígeno o el aumentar la conductividad mediante el dopado con iones metálicos y/o alterar la valencia media de Mn. [3] También se ha reportado que la deposición de nanopartículas (NPs) de Ag sobre la MnO_2 ha presentado buenos resultados para la RRO, además de que las NPs de Pd sobre el MnO_2 presentan buena actividad catalítica para la RRO y ROH. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de materiales basados en MnO_2 decorados con NPs bimetálicas Pd/Ag y NPs monometálicas de Pd; además de su evaluación electrocatalítica para la ROH en medio alcalino.

Materiales y métodos

La síntesis de los materiales bimetálicos se realizó sobre nanobarras de β-MnO_2, las cuales se sintetizaron mediante síntesis hidrotermal [4] y sometidos a calcinación a 400 °C. Posteriormente se realizó la deposición de Ag sobre la superficie del MnO_2. Se preparó una solución de 5 mM de $AgNO_3$ en metanol, añadiéndose a una solución del soporte (a reflujo a 70 °C). Después se añadió una solución 266 mM de $NaBH_4$ en metanol. El material obtenido (Ag/MnO_2) se lavó usando metanol y agua, para secarse en un horno a 60 °C. También se incorporaron nanopartículas de Pd para obtener el electrocatalizador bimetálico $PdAg/MnO_2$. Se dispersaron 20 mg de Ag/MnO_2 en 50 mL de metanol durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución 5.43 mM de Na_2PdCl_4 en 5 mL de metanol. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución 133 mM de $NaBH_4$ en metanol a temperatura ambiente y a 70 °C, el tiempo de reacción de 2 h. Los materiales obtenidos se etiquetaron como: $PdAg/MnO_2$ (T_{amb}) y $PdAg/MnO_2$ para la síntesis a temperatura ambiente y para la síntesis a 70 °C respectivamente.

Los materiales se evaluaron en una celda de tres electrodos, con un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 5 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Hg/HgO (1 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino.

Resultados y discusión

La Ag se seleccionó como metal a explorar en la síntesis de electrocatalizadores bimetálicos debido a que México es el principal productor de Ag a nivel mundial. Las curvas de polarización a 1600 rpm para la ROH de los electrocatalizadores bimetálicos PdAg y monometalico Pd se muestran en la **Figura 1**. Como se puede observar, los dos catalizadores bimetálicos PdAg presentan potencial de media onda ($E_{1/2}$) menores comparados con el catalizador monometálico Pd/MnO_2, inclusive el catalizador de $PdAg/MnO_2$ que se sintetizó a 70 °C presenta tanto mayor densidad de corriente, como menor potencial de media onda.

Se realizó un estudio de espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), a partir del cual se tiene que la composición másica del catalizador $PdAg/MnO_2$ (T_{amb}) es de 15% Ag y 12% de Pd y del catalizador $PdAg/MnO_2$ es del 8% y 14% de Ag y Pd, respectivamente. Por otra parte, el catalizador monometálico (Ag/MnO_2) presenta una composición del 15%. Encontrándose una disminución en la composición de la plata, debido a la redisolución de esta en el catalizador $PdAg/MnO_2$ sintetizado a 70 °C, encontrándose un efecto positivo sobre la densidad de corriente y potencial de media onda para la ROH.

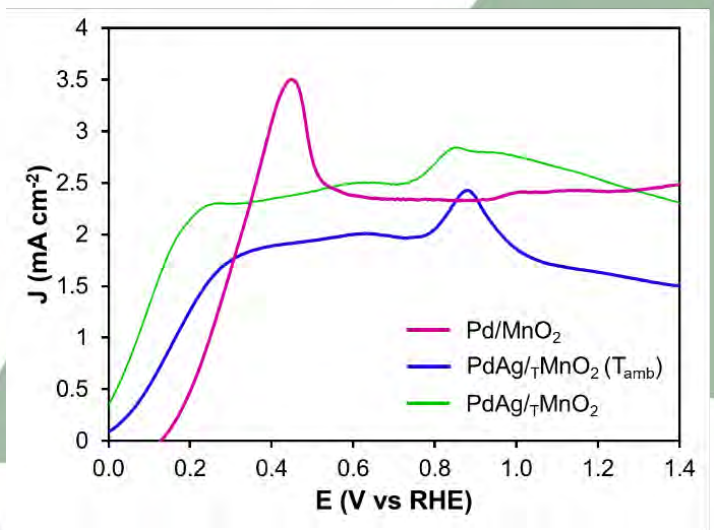


Figura 1. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH. En una solución 0.1 M de NaOH saturada en O_2 y H_2, respectivamente a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos.

Conclusiones

Se logró la síntesis de un catalizador bimetálicos $PdAg/MnO_2$ con mejor actividad electrocatalítica para la ROH que el catalizador monometálico Pd/MnO_2, inclusive mejor que el catalizador Pt/MnO_2 el cual se sintetizó a manera de comparación. En este evento se presentarán los estudios de actividad en media celda y en una AEMFC.

Referencias

(1) Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Dai, H. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *135*, 2013–2036.

(2) Awan, Z.; Ghouri, Z. K.; Hashmi, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (5), 2930–2942.

(3) Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (7), 546–550.

(4) Cruz-Reyes, I.; Trujillo-Navarrete, B.; García-Tapia, K.; Salazar-Gastélum, M. I.; Paraguay-Delgado, F.; Félix-Navarro, R. M. *Fuel* **2020**, *279*, 118470.

MODULACIÓN DE LA RELACIÓN Pb/Sn EN LAS PELÍCULAS DELGADAS DE $Pb_{1-X}Sn_XS$ OBTENIDAS POR MEDIO DE DEPÓSITO POR BAÑO QUIMICO.

J.L. Fuentes-Ríos [a], D. Cabrera-German [a], G. Suarez-Campos [a], H. Hu [b], M. Sotelo-Lerma [a,*]

a *Departamento de investigación* en *Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México*

b *Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma* de *México IER-UNAM) Priv, Xochicalco S/N, C.P. 62580, Temixco, Morelos, México*

**E-mail:* merida.sotelo@unison.mx

Resumen.

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante el método de depósito por baño químico (CBD). Mediante este método se pudieron modular relación Pb/Sn añadiendo diferentes concentraciones de una solución de iones Pb^{2+} en una formulación de Sn^{2+} S^{2-}, provocando variaciones en las propiedades, impactando significativamente en las propiedades ópticas generando una disminución de la energía de banda prohibida (Eg) y mayor absorción en la longitud del infrarrojo cercano, en lo estructural promoviendo un cambio de fase cristalina (de ortorrómbica a cúbica) y en las propiedades eléctricas disminuyendo la resistividad del material.

Palabras claves. Deposición química, semiconductores, películas delgadas, propiedades ópticas.

Introducción.

La familia de semiconductores IV-VI son una serie de materiales utilizados como capas activas en celdas solares, detectores de infrarrojos y dispositivos termoeléctricos. Dentro de esta familia los más investigados son el sulfuro de plomo (PbS) y el sulfuro de estaño (II) (SnS), por su alto coeficiente de absorción en el visible e infrarrojo cercano, una naturaleza eléctrica de tipo p, y exhibir una energía de banda prohibida (Eg) cercana a la ideal utilizada comúnmente en capas activas para celdas solares (1.5 eV) [1,2]. Existen reportes sobre la obtención de un material ternario de sulfuro de estaño-plomo ($Pb_{1-x}Sn_xS$) mediante la alta miscibilidad entre SnS y PbS producida por la sustitución mutua de los iones Pb^{2+}/Sn^{2+} [3]. El $Pb_{1-x}Sn_xS$ presenta la capacidad de regular sus propiedades modificando la relación Pb/Sn en su estructura, obteniendo energías de banda prohibida de 1.1e V a 1.7 eV, un alto coeficiente de absorción (~ 10^5 cm^{-1}) y una conductividad de $4.8x10^{-5}$-$1.5x10^{-2}$ $\Omega^{-1}cm^{-}$.[4] Sin embargo, son pocos los reportes que hablan sobre la síntesis, caracterización y aplicación de este material.

El método de deposición en baño químico (CBD) es una de las alternativas más atractivas para la síntesis de películas delgadas de semiconductores, debido a su versatilidad, bajo costo, mayor área de depósito de película y escalabilidad a nivel industrial [5]. A pesar de que existen múltiples trabajos

sobre la síntesis de sulfuro de plomo (PbS) [1] y sulfuro de estaño (SnS) [2] por CBD, son pocos los estudios de CBD que investigan la síntesis de un material en el que coexisten Pb-Sn-S, donde la mayoría de estos están enfocados al efecto Sn como dopante en una matriz de PbS. Con base a lo anterior, se desarrolló una formulación para la obtención de películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante el método DBQ.

Resultados.

Las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ depositadas con diferentes concentraciones de solución de iones Pb^{2+}, presentaron buena adherencia y homogeneidad sobre el sustrato. Se determinó la incorporación e incremento de Pb^{2+} en las películas mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). La incorporación de los iones Pb^{2+} generó un cambio en la morfología del material, reduciendo el tamaño de las nano hojuelas y formando una película delgada más compacta, provocando una disminución en el espesor de las películas de 370 nm (00.00 mmol Pb^{2+}) a 96.133 nm (50.00 mmol Pb^{2+}). Los análisis estructurales por difracción de rayos X muestran un cambio de fase cristalina desde una estructura ortorrómbica similar a la de SnS (00.00 mmol Pb^{2+}) a una solución donde coexisten las estructuras ortorrómbica y cúbica (30.00 mmol Pb^{2+}) hasta la formación de una estructura cúbica similar a PbS. La variación en la concentración de iones Pb^{2+} en la solución precursora provocó la reducción de la energía de banda prohibida (Eg) de las muestras de 1,92 a 1,38 eV, obteniendo una absorción mayor en el infrarrojo cercano (NIR). Por último, se observó la relación de la disminución de la resistividad del material con el incremento de la incorporación del plomo en el material.

Materiales y métodos.

Reactivos y equipos utilizados

Acetato de plomo [$Pb(CH_3COO)_2$] [Fermont; Pureza 96%] , Cloruro de estaño (II) [$SnCl_2$] [Sigma-Aldrich; Pureza ≥99.6%], Trietanolamina [TEA] [Fermont ; Pureza ≥ 99.8%], Tioacetamida [TA] [Fisher; Pureza ≥ 99.6%] Hidróxido de Amonio [NH_4OH] [Fermont; 29.0%] Etanol Fermont. Utilizando un Termo baño Lauda RE-106 Ecoline Staredition

El método de depósito por baño químico consiste en la obtención del material en forma de película delgada mediante la precipitación de este sobre un sustrato (en este caso vidrio), la precipitación es obtenida al adicionar todos los reactivos antes mencionados en sus correspondientes, orden

proporciones y concentraciones. La metodología utilizada para la síntesis de las películas delgadas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ puede ser observada en la Figura 1. Donde primero se obtiene una solución precursora consistente en los iones metálicos de Sn^{2+}, TEA y Pb^{2+}, para promover la incorporación del Pb^{2+} en el material y posteriormente añadir los demás componentes necesarios.

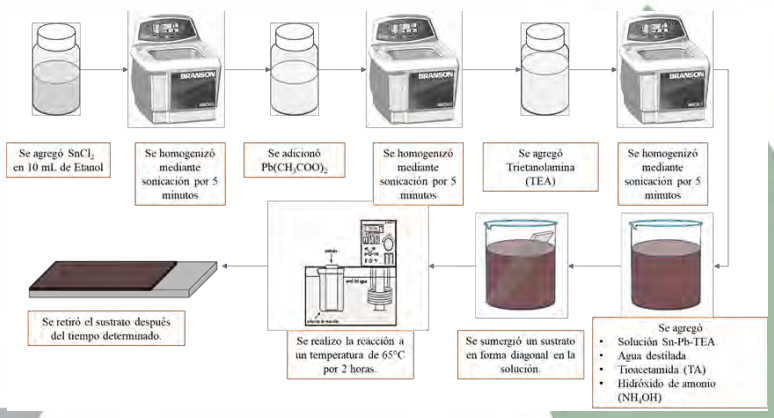


Figura 1.- Metodología para la reacción $Pb_{1-x}Sn_xS$

Conclusiones

Se pudo sintetizar películas de $Pb_{1-x}Sn_xS$ mediante deposito por baño químico, las cuales presentaron la capacidad de modular sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas mediante la relación Pb/Sn en el material.

Referencia

(1) Castelo-González, O. A.; Sotelo-Lerma, M.; García-Valenzuela, J. A. Effect of Reaction Time and Temperature on Chemical, Structural, Optical, and Photoelectrical Properties of PbS Thin Films Chemically Deposited from the Pb(OAc)2–NaOH–TU–TEA Aqueous System. *J. Electron. Mater.* **2017**, *46* (1), 393–400. https://doi.org/10.1007/s11664-016-4856-z.

(2) Cabrera-German, D.; García-Valenzuela, J. A.; Cota-Leal, M.; Martínez-Gil, M.; Aceves, R.; Sotelo-Lerma, M. Detailed Characterization of Good-Quality SnS Thin Films Obtained by Chemical Solution Deposition at Different Reaction Temperatures. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *89* (June 2018), 131–142. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.009.

(3) Moh, G. H. Mutual Pb2+/Sn2+ Substitution in Sulfosalts. *Mineral. Petrol.* **1987**, *36* (3–4), 191–204. https://doi.org/10.1007/BF01163259.

(4) Zeng, Y. C.; Sie, S. F.; Suriyawong, N.; Aragaw, B. A.; Shi, J. Bin; Lee, M. W. Lead Tin Sulfide (Pb1−xSnxS) Nanocrystals: A Potential Solar Absorber Material. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *488*, 246–250. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.005.

(5) Hodes, G. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*; CRC press, 2002.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE ALMIDÓN/BAGAZO DE CAÑA/PVA EMPLEANDO TRIMETOXIMETILSILANO COMO RECUBRIMIENTO

Cajero-Sotelo, Liliana [(1)]; Salgado-Delgado, René[(1)*]; Salgado-Delgado, Areli Marlen[(1)]; Vargas-Torres, Apolonio[(2)]

[(1)]División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico No.27, Col. Centro, Zacatepec Morelos, México.
rene.sd@zacatepec.tecnm.mx

[(2)]Instituto de Ciencias Agropecuarias Av. Universidad km 1. Rancho Universitario Tulancingo, Hidalgo. C.P. 43600, México.

Resumen: El uso desmedido del poliestireno expandido (EPS, Expanded Poly-Styrene, por sus siglas en inglés) ha provocado una gran contaminación puesto que este material no es biodegradable. Un material propuesto para reemplazar al EPS son las espumas de almidón/bagazo de caña/alcohol poli(vinílico) (PVA), sin embargo éstas al contacto con el agua, pierden sus propiedades físicas y mecánicas, perdiendo su potencial de reemplazo. En este trabajo se propuso el recubrimiento de dichas espumas con trimetoximetilsilano (TMMS) para reducir el carácter hidrofílico del material. También se implementó una metodología que permite acortar el tiempo de proceso y obtener microporos. En la caracterización del material se logró identificar presencia de microporos y una reducción de la afinidad al agua por parte del material.

***Palabras clave*:** Almidón, Espumas, Trimetoximetilsilano, Hidrofóbico, Microporos.

Introducción

El EPS es un derivado del estireno y ha sido catalogado como cancerígeno[1]. Una vez que el EPS es descartado como desecho, este comienza a fragmentarse hasta llegar a partículas de dimensiones microscópicas[2], las cuales contaminan suelos y ecosistemas acuáticos [3]. Esto ha incentivado estudios para ofrecer alternativas que cubran las características del EPS y sean amigables con el ambiente. En el presente trabajo se desarrolló y caracterizó un material que podría ser una opción como reemplazo del EPS, espumas de almidón-bagazo de caña-PVA recubiertas con trimetoximetilsilano (TMMS). La caracterización consistió en el análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y también se evaluó su afinidad al agua por la técnica de contenido de humedad.

Resultados y discusiones

FTIR: Las espumas se caracerizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. La lectura se realizó con 16 barridos y los espectros se reportan en unidades de cm^{-1} y % transmitancia. Para la comparación de los espectros de las muestras con y sin silano, se confirma la interacción del material con el silano, ya que las muestras silanizadas presentan señales en las

regiones de 1258 cm^{-1} y 768 cm^{-1} para el TMMS, las cuales indican los estiramientos en los enlaces –Si-C-O- y –Si-C- respectivamente. Ver Figura 1.

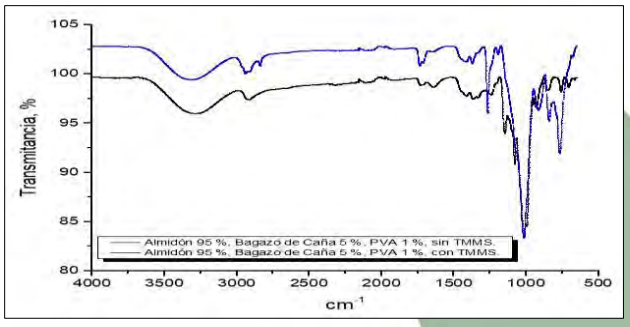


Figura 1. Espectros FTIR de muestras 0.95 g almidón/0.05 g bagazo y 1% de PVA, con y sin TMMS.

SEM: Se realizó la caracterización morfológica de las espumas obtenidas, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, a 15 kV. A continuación se presentan dos imágenes adquiridas del interior de las espumas sin y con silanización a 500 X, en ambas imágenes se pueden observar microporos. Ver Figuras 2 y 3.

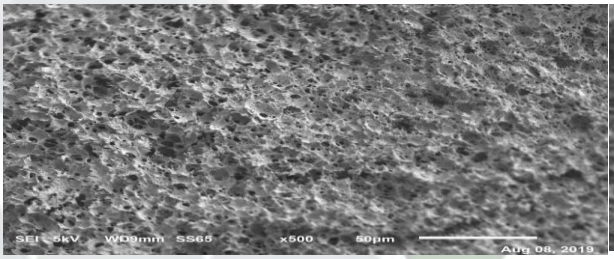


Figura 2. Muestra 1.00 g Almidón/0.00 g Bagazo, 1% PVA sin TMMS.

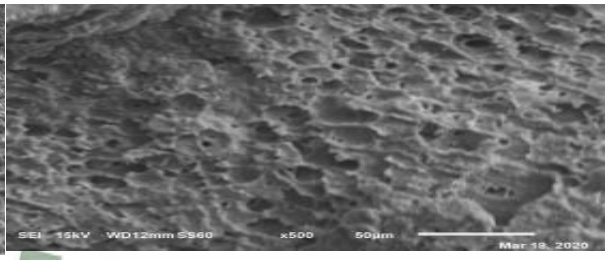


Figura 3. Muestra 1.00 g Almidón/0.00 g Bagazo, 1% PVA con TMMS.

PORCENTAJE DE CONTENIDO DE HUMEDAD: Se analizó, por triplicado, el porcentaje del contenido de humedad en las muestras de los materiales compuestos con almidón, bagazo de caña y PVA, silanizados y sin silanizar. Los resultados indican que el contenido de humedad disminuye cuando el PVA aumenta, esto debido a que los grupos OH de la matriz del material no se encuentren tan disponibles para interactuar con el agua a causa de que estén interactuando con los grupos OH del PVA; el contenido de humedad disminuye cuando la concentración de bagazo aumenta, esto debido al carácter hidrófobo del bagazo de caña; y que el contenido de humedad disminuye cuando el material se recubre TMMS, el cual le confiere un carácter hidrófobo.

Métodos y materiales

Se llevó a cabo la preparación de 9 espumas con las siguientes proporciones: para un gramo de mezcla se usó almidón (1.0 g, 0.95 g y 0.85 g) y bagazo de caña (0.0 g, 0.05 g y 0.15 g respectivamente); y se agregaron 7.5 mL de PVA (0%, 1% y 3%). Cada una de las espumas se preparó por sextuplicado para evaluar sin silano y con TMMS, además de hacerlo por triplicado. Para la obtención de las espumas, primero se gelatinizó el almidón, se realizó la homogenización con el bagazo y el PVA y, posteriormente se congeló la mezcla con nitrógeno líquido para después colocar el material en acetona y finalmente, se secó el material al vacío a una temperatura de 60 °C.

Conclusiones

Se logró obtener un material microporoso, reduciendo el tiempo de preparación previamente reportado[4], al silanizar el mismo, se comprobó mediante FTIR, SEM y prueba de porcentaje de humedad que la matriz polimérica interactuó tanto físicamente como químicamente con el silano y de esta forma se disminuyó el porcentaje de contenido de humedad, sin embargo el material aún absorbe humedad, a pesar de ello el material podría tener utilidad en la industria de la construcción, dentro de paneles compuestos laminados, para confirmar esto, se le tendrían que realizar más pruebas.

Referencias

[1] Anipac.com. Arranca operaciones el primer Centro de acopio de unicel en México – Anipac. [online] Available at: https://anipac.com/2016/12/02/arranca-operaciones-el-primer-centro-de-acopio-de-unicel-en-mexico/ [Accessed 10 Nov. 2018].

[2] Kwon, B.; Koizumi, K.; Chung, S.: Kodera, Y.; Kim, J.; Saido, K. Global styrene oligomers monitoring as new chemical contamination from polystyrene plastic marine pollution. [online] Pubag.nal.usda.gov. Available at:https://pubag.nal.usda.gov/catalog/5464647[Accessed 10 Nov. 2018].

[3] Derraik, J.G. "The pollution of the marine environment by plastic debris: a review". Mar. Pollut. Bull. 2002, 44, 842-852.

[4] Lozano-Pineda, E. "Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de aerogeles elaborados a partir de almidón de papa (Solunum tuberosum) y chayotextle (Sechium edule). Tesis de Licenciatura. Tecnológico Nacional de México, Zacatepec, Morelos, México 2020.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE PESu/PVA/CB/NTC

Cajero-Sotelo, Diana [(1)]; Olarte-Paredes, Alfredo[(1)*]; Salgado-Delgado, René[(1)]; Vargas-Galarza, Zully[(1)]; García-Hernández, Edgar[(1)]

[(1)]División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico No.27, Col. Centro, Zacatepec Morelos, México.
alfredo.op@zacatepec.tecnm.mx

Resumen: El uso desmedido de baterías y materiales no degradables ha ocasionado una gran contaminación de suelos que va en aumento. Es por ello que los polímeros biodegradables han tenido mayor atención buscando así la protección del medio ambiente y el uso de fuentes renovables. En el presente trabajo se elaboró un material compuesto con matriz polimérica de Succinato de Polietileno (PESu) y Polivinil Alcohol (PVA), teniendo como cargas Nanotubos de carbono y negro de humo, se obtuvo mediante las técnicas de vaciado en placa y electrohilado, con posible uso como material semiconductor. Se caracterizaron mediante las técnicas de FTIR y SEM, asimismo se caracterizaron térmicamente las muestras mediante las técnicas de TGA y DTA. Los materiales obtenidos presentan una interacción química entre sus componentes incluyendo las cargas NTC/CB.

***Palabras clave*:** PESu, PVA, Electrohilado, Nanotubos de carbono, Casting.

Introducción

El poli (succinato de etileno), PESu, es un poliéster semicristalino alifático biodegradable que presenta propiedades mecánicas similares al polietileno, además de resistencia química y procesabilidad en fusión [1,2]. Por otro lado, los nanotubos de carbono (NTC, por sus siglas en inglés) poseen excepcionales propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. El electrohilado es un método utilizado para producir películas basadas en nanofibras electrohiladas [3]. Es por ello que en el presente trabajo se elaboró un material compuesto teniendo como base polimérica al PESu/PVA y utilizando como cargas los NTC y CB, mediante las técnicas de Casting (vaciado en placa) y electrohilado, con un posible uso en la industria de baterías o semiconductores.

Resultados y discusiones

FTIR: Se realizó la caracterización por FTIR al material obtenido mediante las técnicas de Casting y electrohilado. La lectura se realizó con 16 barridos y los espectros se reportan en unidades de cm^{-1} y % de transmitancia. En la figura 1 se observa el FTIR de la muestra preparada con 0.5g PESu/5 mL DMF, 0.5 g PVA/ 5 mL Agua/Etanol (6:4), 0.03 g de NTC y 0.3 g de CB, obtenida mediante electrohilado. En el FTIR se distingue la banda de 3300 a 3100 cm^{-1}, que indica el estiramiento del

–OH, la señal de 2999 - 2900 cm^{-1} es propia de los estiramientos del -CH_3 y –CH_2, por otro lado está presente la señal característica del grupo carbonilo C=O en la región de 1800 – 1700 cm^{-1}, lo que es evidencia de la presencia del PVA en el material. Por otro lado, se observan señales características de la estructura grafénica de los NTC como son la vibración de enlace C=C alrededor de los 1600 cm^{-1}.

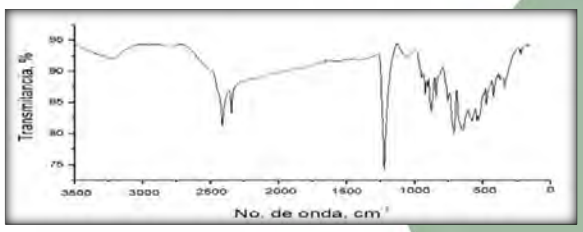


Figura 1. Espectro FTIR**.**

SEM: Se realizó la caracterización morfológica del material mediante la técnica microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, a 5 kV. Se caracterizó el material obtenido por la técnica de vaciado en placa (técnica de Casting) y el material obtenido por la técnica de electrohilado. En las figuras 2 y 3 se observan las micrografías del material preparado con 0.5g PESu/5 mL DMF, 0.5 g PVA/ 5 mL Agua/Etanol (6:4), 0.03 g de NTC y 0.3 g de CB, obtenida mediante la técnica de Casting (figura 2) y electrohilado (figura 3).

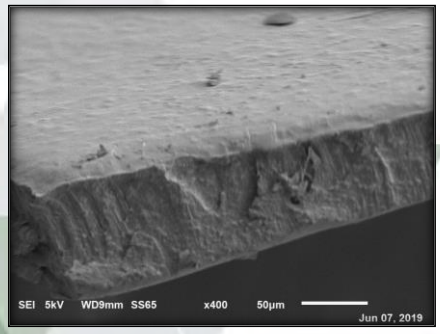


Figura 2. Micrografía a 400x, técnica de Casting.

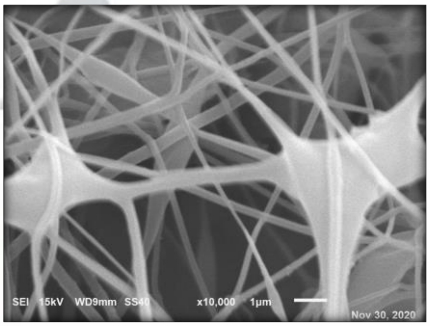


Figura 3. Micrografía a 10,000x.

TGA/DTA: Se efectuó la caracterización de TGA y DTA en un instrumento estándar modelo Q600. En la tabla 1 se observan las temperaturas de degradación de la muestra preparada con 0.5g PESu/5 mL DMF, 0.5 g PVA/ 5 mL Agua/Etanol (6:4), 0.03 g de NTC y 0.3 g de CB, obtenida mediante la técnica de Casting. Se observa una descomposición múltiple debido a la presencia de las dos matrices.

Primer etapa	Segunda etapa	Tercera etapa	Cuarta etapa	Quinta etapa
89.57°C	349.49°C	445.42°C	535.73°C	646.57°C

Tabla 1. TGA/DTA, técnica de Casting.

Métodos y materiales

Para ambas técnicas se disolvió 0.5 g de PESu en 5 mL de DMF y se pesó 0.5 g de PVA en 5 mL de Agua/Etanol (6:4), se agitó magnéticamente hasta su homogenización para después mezclarse con la solución de PESu previamente preparada, después se le agregaron 0.03 g de NTC y 0.3 g de NB, se agitó la solución hasta la completa homogenización y se vertió en una placa Petri a temperatura ambiente. Se dejó evaporar al aire durante 3 días y después a 50°C con vacío por 1 día (técnica de Casting). Para las muestras electrohiladas se utilizó la solución fresca, las condiciones utilizadas fueron las siguientes: Aguja ID= 1.0 mm, rodillo colector de aluminio, voltaje positivo de 20 Kv, distancia de trabajo de 10 cm y temperatura ambiente.

Conclusiones

Se obtuvieron por triplicado 22 materiales compuestos de PVA/PESu/NTC/CB, mediante las técnicas de Casting y electrohilado. Se caracterizaron morfológicamente mediante las técnicas de SEM, FTIR y TGA/DTA. los materiales obtenidos presentan una interacción química entre sus componentes incluyendo las cargas NTC/CB; se logró obtener un material compuesto de PVA/PESu/NTC/CB, sin embargo, es necesario la caracterización eléctrica y mecánica para determinar las propiedades que requiere para su aplicación en la industria de baterías.

Referencias

1. Papageorgiou, G., Terzopoulou, Z., Achilias, D., Bikiaris, D., Kapnisti, M. and Gournis, D. "*Biodegradable poly(ethylene succinate) nanocomposites. Effect of filler type on thermal behaviour and crystallization kinetics. Polymer"*. **2013,** 54(17), 4604-4616.

2 Pan, W., Bai, Z., Su, T., & Wang, Z. *"Enzymatic degradation of poly(butylene succinate) with different molecular weights by cutinase"*. International Journal Of Biological Macromolecules. **2018**, 111, 1040-1046.

3. Cooper, C., Mohanty, A. and Misra, M. "Electrospinning Process and Structure Relationship of Biobased Poly(butylene succinate) for Nanoporous Fibers". **2018**, ACS Omega, 3(5), pp.5547-5557.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE QUITOSANO COMO POTENCIALES ADSORBENTES DE NUTRIENTES EN SUELO

Beltrán-Ortega, María A[1].; Calva-Yáñez, Julio C[2].*; Oropeza-Guzmán, Mercedes T[3].

[1]*Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, Apartado Postal 1166, Tijuana, B.C. 22000 México.*

[2] *Conacyt-TecNM/I.T. Tijuana Centro de Graduados e Investigación en química*

[3] *Posgrado en Ciencias de la ingeniería, Instituto Tecnologico de Tijuana, Tijuana, Baja California, México.*

anecuzaairam_1907@hotmail.com, jccalva@conacyt.mx, oropeza1@yahoo.com

Resumen: La identificación y cuantificación de nutrientes en suelo es importante en las actividades agrícolas, ya que la planta depende de que estos se encuentren en él o sean suministrados como fertilizantes para tener un crecimiento adecuado; sin embargo, hasta el momento no existe una metodología bien definida para el uso de fertilizantes y la cuantificación de macronutrientes en sitio, es por eso que en la actualidad se busca sintetizar y caracterizar membranas biocompatibles y biodegradables a base de biopolímeros cuya función será adsorber especies nitrogenadas usualmente contenidas en el suelo de cultivo. Es así que a partir de su caracterización, las membranas de quitosano muestran capacidad de atraer especies aniónicas, además de tener una excelente planaridad, lo que ayudará a minimizar las zonas preferenciales sobre la superficie de un electrodo sensor.

Palabras clave: síntesis, caracterización, membranas de quitosano, sensores, suelos de cultivo.

Introducción

En el suelo existen una amplia variedad de especies químicas que se dividen en macro, meso y micronutrientes. Los macronutrientes son especies química demandadas por las plantas en mayor cantidad y son fundamentales para un adecuado crecimiento, síntesis de clorofila, aminoácidos y proteínas; además que dan fuerza al tallo y calidad de la semilla, aportando resistencia contra las enfermedades. Es por eso que la cuantificación de nutrientes en suelo cumple un papel importante ya que la planta depende plenamente de ellos para tener un sano crecimiento. La cuantificación de nutrientes en suelo trae consigo beneficios, se evita la saturación y se disminuye el riesgo de contaminación de aguas subterráneas.[1]

El quitosano resulta ser un producto natural amigable con el medio ambiente. Este compuesto de origen biológico tiene en su estructura la presencia de diversos grupos funcionales, entre los cuales se desarrolla una buena interacción con el analito.[2] Por lo que el presente trabajo pretende analizar

los benéficos que se obtienen al utilizar membranas de quitosano para la cuantificación de nutrientes en suelo de cultivo con el fin de acoplar los sistemas de riego y la adición de fertilizantes.

Resultados y discusión

Estudio de potencial Z en solución de quitosano

La medición de potencial Z se utilizó para medir la carga superficial de la solución de quitosano a 0.1% m/v en pH 2 a 10. En la **Figura 1** se observa como al ir aumentando el pH de la solución de quitosano la carga superficial va disminuyendo de positivo a negativo, pasando por un potencial de carga cero en pH de 8, esto se debe a que el quitosano en pH inferiores a 7 el grupo NH_2 del gel se protona y al ir aumento el pH, dicho protón se pierde, dando así cargas negativas en pH superiores a 8.

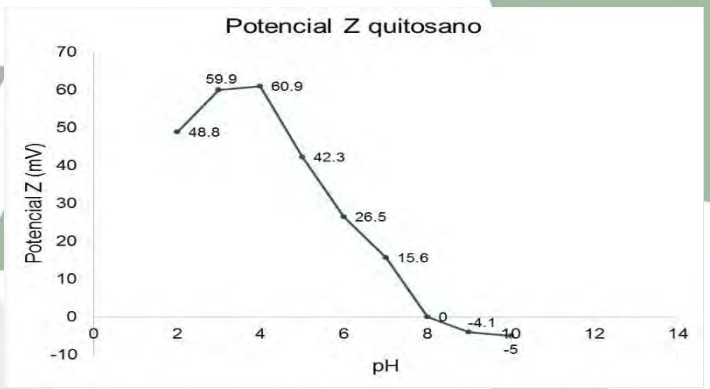


Figura 1. Potencial Z de solución de quitosano a 0.1% m/v en pH 2 a 10.

Análisis de membranas de quitosano por AFM

Los análisis de las membranas de solución de quitosano a 1.75% fueron realizadas con uno, dos y tres ciclos de 2000 rpm durante 30 s midiendo la rugosidad en cada una de ellas como se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Rugosidad de membranas de quitosano a 1.75% realizadas con uno, dos y tres ciclos de 2000 rpm durante 30 s.

Número de ciclos	Rugosidad (pm)
Un ciclo	611.12
Dos ciclos	630.17
Tres ciclos	615.83

La membrana de un solo ciclo, presenta una rugosidad de 611.12 pm, esa rugosidad se atribuye que en ella existan una gran cantidad de imperfecciones. Las imperfecciones en la membrana pueden

llegar a afectar en las interacciones entre la membrana de quitosano con los nutrientes a analizar, ya que en ese sitio las partículas no disueltas es posible que no se tenga la misma carga superficial que la solución de quitosano. La homogeneidad en la solución de partida es un factor importante a controlar, para la posterior comparación de los otros parámetros, en los experimentos posteriores se espera que esta falta de solubilidad sea corregida. La rugosidad de la membrana de dos ciclos, se observa como al ir aumentando el número de ciclos la rugosidad aumento y las imperfecciones se incrementaron, lo cual no es bueno ya que los sitios en los que no habría interacciones seria mayor.
La rugosidad de la membrana de tres ciclos se observa un ligero desenso de la rugosidad esto se puede atribuir que se tomó la zona con menos imperfecciones, sin embargo las imperfecciones superan los 16.5 nm de longitud y se encuentran en mayor cantidad afectando el área de contacto de la membrana, lo cual es un factor que se tiene que controlar.

Materiales y métodos

Potencial Z en soluciones de quitosano al 0.1%

Para medir el potencial Z se utilizó un analizador de partículas Anton Paar modelo Litesizer 500. Las mediciones de potencial Z se realizaron en nueve soluciones de quitosano al 0.1% a las cuales se les ajusto el pH de 2 a 10 utilizando soluciones de NaOH y HCl 0.1 y 1M.

Caracterización de membranas de quitosano a 1.75% por AFM

Para caracterizar las membranas de quitosano se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Nanosurf, serie Easycan 2. Primeramente se realizó un pre escaneo de la superficie de la membrana en un área cuadrada de 50 μm por lado. Una vez realizado el pre escaneo, se eligió el área con menos imperfecciones y se hizo un acercamiento con un área cuadrada de 10 μm por lado y se aumentó el área de contacto.

Conclusión

El potencial Z de la solución de quitosano se observa como en pH neutro su potencial Z es negativo lo cual es muy favorable para nosotros ya que las especies a analizar en su mayoría son aniones. Las membranas de quitosano a 1.75% son buenas, sin embargo se tiene que mejorar la técnica al realizarlas y así poder controlar que la mayoría de las membranas cuenten con una rugosidad parecida.

Referencias

Salgado-Trancito, J. A.; Palacios-Vélez, O.; Galvis-Spínola, A.; Reyes, F. G.; Mejia-Sáenz, E. *Rev. Mex. Ciencias Agrícolas* **2012**, *3*, 79–95.

Chang, I.; Im, J.; Cho, G. *Sustainability* 2016, *8*, 251–273.

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS İMPRESAS MOLECULARMENTE PARA LA DETECCİÓN Y REMOCİÓN DE ANTİBİÓTİCOS EN AGUAS CONTAMİNADAS

Anaya-Castro, Felipe [(1)]; Aguilar-García, Diana[(1)]; Tirado-Guízar, Antonio [(1)]; Ochoa-Teran, Adrian[(1)]; Oropeza-Guzman, Mercedes[(1)]; Olivas-Sarabia, Amelia[(2)]; Pina-Luis, Georgina[(1)*]

[(1)]*Centro de graduados e investigacion en química, Instituto tecnologico de Tijuana, Tijuana, baja California.*

[(2)]*Centro de nanociencias y nanotecnologia, Ensenada, Baja California.*

Email: Felipe0757@hotmail.com

Resumen: Se sintetizaron polímeros impresos y no impresos sobre nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4, obteniendo las ventajas de ambas tecnologías. El tamaño de la nanoestructura no aumento en gran medida, evidenciando la presencia de una delgada capa de polímero impreso sobre el núcleo de Fe_3O_4. La capacidad de remoción del material impreso fue 5 veces mayor que el no impreso, mostrando claramente las ventajas de la impresión molecular.

***Palabras clave*:** Polimeros impresos, contaminacion por antibioticos, sulfadimetoxina, tetraciclina.

Introducción

Los polímeros impresos han sido utilizados para el reconocimiento selectivo de moléculas especificas en muestras complejas. Estos polímeros impresos son una alternativa prometedora para detectar y remover antibióticos contaminantes en muestras de agua complejas.[1,2] La eficiencia de los polímeros impresos puede verse mejorada al ser sintetizados sobre nanoestructuras, por ejemplo, el uso de nanopartículas magnéticas ayudaría a la remoción del polímero impreso una vez remueva el antibiótico objetivo.[3] En este trabajo se sintetizaron y probaron polímeros impresos sobre nanopartículas magnéticas a base de óxidos de hierro y alcoxidos de silicio, con la finalidad de remover sulfadimetoxina en solución acuosa a nivel de laboratorio. Estos estudios dan una buena referencia para el desarrollo de materiales que no sean contaminantes para la detección y remoción de antibióticos en muestras de agua.

Materiales y metodo

Sulfato ferroso (FeSO4), nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$), hidróxido de amonio (NH4OH), agua desionizada (AD), etanol (CH3CH2OH), tetraetoxisilano (TEOS), 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), sulfadimetoxina (SDM).

La síntesis del polímero impreso sobre las nanopartículas magnéticas se lleva a cabo en dos etapas, en la primera se sintetizan las nanopartículas magnéticas cubiertas de oxido se silicio ($Fe_3O_4@SiO_2$) por coprecipitación[4] agregando TEOS en la misma etapa. En la segunda etapa se sintetiza el polímero impreso (MIP) partiendo de la formación del complejo de prepolimerización, disolviendo el antibiótico plantilla (SDM), y el APTES en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene en agitación

por 30 min, pasado este tiempo se agregan las nanopartículas magnéticas cubiertas de silicio y el TEOS. La reacción se inicia agregando ácido acético como catalizador y se mantiene en agitación por 15 h. El material se separa con imanes y es lavado repetidas veces con metanol y AD a fin de remover la molécula plantilla. La síntesis del polímero no impreso (NIP) se realizo igual que la síntesis del MIP sin la presencia del antibiótico plantilla.

La caracterizacion de los materiales se llevo a cabo en dos etapas, primero se catacterizaron por infrarrojo de transformada de furier (FT-IR) y dispersion de luz dinamica (DLS) a fin de conocer los cambios en los grupos funcionales y el radio hidrodinamico de los mismos. Seguido se probo su capacidad de remocion, poniendose en contacto con una solucion de concentracion conocida del antibiotico a remover, el cambio en la concentracion del antibiotico en el sobrenadante se siguio por espectroscopia de ultraviolota-visible.

Resultados y discusión

Como parte de la caracterizacion de los materiales se realizaron medisiones por DLS y IR-TF a fin de conocer la estrucutra del material.

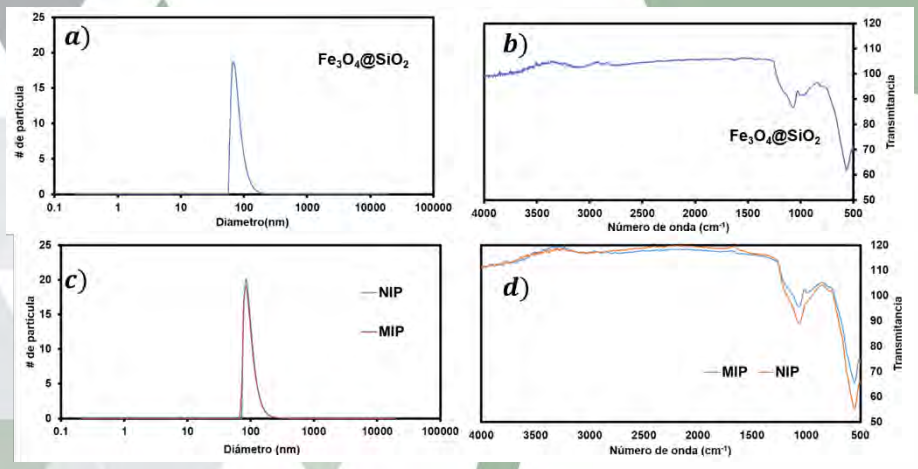


Figura 1. Espectros de DLS y FT-IR de las nanopatículas cubiertas de silicio (a y b) y los polimeros impresos y no impresos (c y d)

En la Figura 1 se observa que el radio hidrodinamico de las nanoparticulas no aumento en gran medida (de 65 a 84 nm) una vez llevada a cabo la impresion molecular sobre el material, esto es un indicativo de la formacion de una delgada capa de polimero impreso sobre la superficie de las nanoestructuras. Tambien se debe resaltar la presencia de un solo pico al rededor de los 100 nm, lo que nos indica una forma casi esferica de las estructuras. Por parte de los espectros de FT-IR se tienen la presencia de las señales de estiramiento Fe-O (580 cm^{-1}) y Si-O (1 090 cm^{-1}), esto coincide con los grupos funcionales presentes en el material.

Para las pruebas de remocion se midieron las concentraciones iniciales y finales del sobrenadante en una solucion de concentracion conocida, los espectros se muestran en la Figura 2.

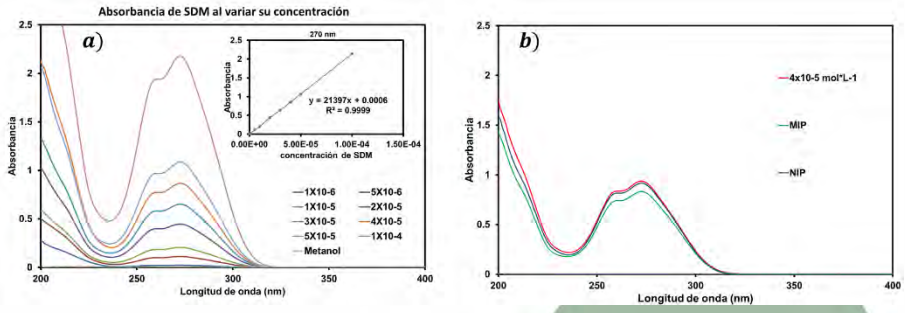


Figura 2. a) absorvancia vs concentracion de sulfadimetoxina (SDM), b) Cambio en la absorbancia despues de la remocion del MIP y NIP.

En la Figura 2b puede observarse una mayor disminucion en la absorvancia despues de la remocion del MIP en comparacion con el NIP, las concentraciones iniciales fueron de $4x10^{-5}$ $mol*L^{-1}$ en ambos casos, para el sobrenadante utilizando el MIP la concentracion calculada fue de $3.54x10^{-5}$ $mol*L^{-1}$ con un 11.5 % de remocion y una capacidad de absorcion de 0.5 $mg*g^{-1}$, para el sobrenadante del NIP la concentracion calculada fue de 3.90x10-5 $mol*L^{-1}$ con un 2.4 % de remocion y una capacidad de absorcion de 0.1 $mg*g^{-1}$. Con estos datos el factor de impresion, que resulta del cociente de la remocion del MIP entre el NIP, es de 5.

Conclusiones

La sintesis de polimeros impresos sobre nanoestructuras puede ser controlada a fin de obtener delgadas capas de polimero impreso. Las propiedades magneticas del nucleo de Fe_3O_4@SiO_2 se mantienen despues de la impresion molecular. La capacidad de remocion del MIP fue mayor a la del NIP, probando las ventajas de la impresion molecular y la creacion de sitios selectivos.

Referencias

(1) Guo, Y.; Chen, B.; Liu, D.; Huang, W.; Sun, Y.; Zhao, Y. Removal of Antibiotics from Aqueous Solution Using Silicon-Based Materials. An Overview. *Environ. Technol. Rev.* **2018**, *7*, 177–198.

(2) Razmara, Z.; Eigner, V.; Dusek, M. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Organic-Inorganic Magnesium Complex for the Removal of Tetracycline. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1224*, 129315.

(3) Chao, M.; Hu, C.; Chen, J.-L. Comparative Syntheses of Tetracycline-Imprinted Polymeric Silicate and Acrylate on CdTe Quantum Dots as Fluorescent Sensors. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *61*, 471–477.

(4) Lopez, J.; Espinoza-beltran, F. J.; Zambrano, G.; Gómez, M. E.; Prieto, P. Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de $CoFe_2O_4$ y $CoZnFe_2O_4$ Preparadas Por El Método de Coprecipitación Química. *Rev. Mex. Física* **2012**, *58*, 293–300.

"EVALUACION DE UN ADITIVO OXO-DEGRADABLE EXPUESTO A PROCESOS TERMICOS EN PELICULAS DE PET"

Ocampo-Millán, Martha E.[(1)]; Vargas-Galarza, Zully[(1)*]; García-Hernández, Edgar[(1)]; Olarte-Paredes, Alfredo[(1)]; Salgado-Delgado, Rene[(1)].

[(1)] *División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico No.27, Col. Centro, Zacatepec, Morelos, México, mocamil.91@gmail.com*

[(2)] Departamento de Ciencias Básicas del Instituto Tecnológico de Cuautla, libre Cuautla Oaxaca s/n, Col. Juan Morales, Yecapixtla, Morelos, México

Resumen: El aumento del consumo y la producción de PET representa un problema de contaminación, este polímero no sufre de oxidación o humedad, es decir, no se degrada sin algún tipo de catalizador, por lo que se necesita agregar aditivos a base de sales minerales que los oxide y en consecuencia reduzca su peso molecular hasta llegar al punto que lo haga biodisponible para ser procesado por los microorganismos y lograr su degradación total. En este trabajo se utilizó un aditivo prooxidante (D2W) de la marca AddiFlex, para la elaboración de las películas de PET fabricadas en un inyector modelo ATLAS con concentraciones de 0, 1, 2 y 3 % de aditivo D2W, posteriormente estas películas fueron sometidas a un proceso de Termodegradación, y Degradación a la Intemperie.

Palabras Clave: PET, Termodegración, Oxo- Degradación.

Introducción.

Los plásticos han tomado la tierra, y su uso amenazan especialmente los mares, desde el Ártico hasta la Antártida, en zonas pobladas y en islas deshabitadas *(Greenpeace, 2018)*. Ante este panorama, se han enfocado esfuerzos en la incorporación de aditivos pro-oxidantes. Un aditivo prooxidante es una mezcla de sales metálicas que permiten la degradación abiótica de una matriz polimérica por medio de ruptura de cadenas del Polietilen-Tereftalato (PET). También se han denominado como aditivos pro-degradantes, oxo-degradable, oxo-biodegradable, hidro-biodegradable tal es caso del aditivo D2W (Ammala, et al., 2011), este tipo de aditivos se adicionan al polímero que se desea degradar, en este caso el Polietileno Tereftalato (PET), que es un polímero plástico con alto grado de cristalinidad y es termoplástico en su comportamiento, lo cual lo hace apto para ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección soplado y termo formado. Es duro y resistente al desgaste *(Arcienega y Carreón, 2008)*.

Resultados y Discusiones

Las siguientes figuras 1 y 2 muestran los FTIR de las películas sometidas a los procesos de termodegradación proceso de termo y degradación a la intemperie, a las diferentes concentraciones, se puede observar que hay una mayor transmitancia de 1700 a 1800 $cm^{-1.}$, cuando tenemos un 2% de aditivo D2W, se observa un pequeño aumento con respecto al 3%. En la figura 1 que muestra los FTIR del degradación se puede observar más significativamente el aumento en la concentración del índice de carbonilo con 2 % de aditivo, y en el rango de 3100 a 3500 cm^{-1} se puede observar una señal característica del alcohol, indicativo de las primeras etapas de degradación. De la misma manera en la figura 2 muestra el mismo comportamiento que la termo degradación, pero en menor intensidad en las señales.

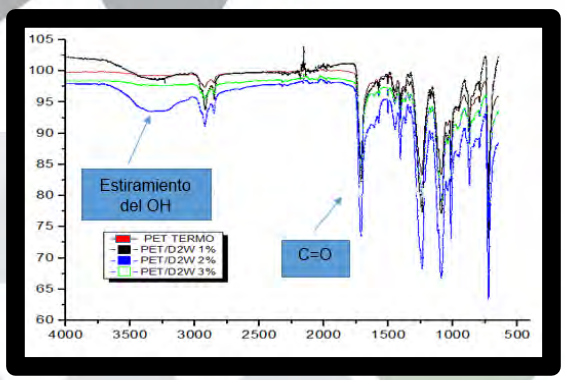


Figura 1 FTIR de las películas de PET sometidas Termodegradación.

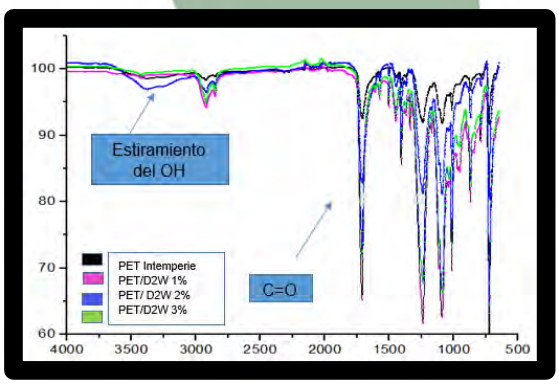


Figura 2 FTIR de las películas de PET sometidas a Degradación a la Intemperie

Materiales y Métodos

Las películas obtenidas a partir de PET; se sometieron a oxidación por calor a una temperatura de 70ºC, en una estufa, durante seis períodos de tiempo, de acuerdo a las especificaciones de la ASTM D 5510-94 (2001), con una concentración de 2% de aditivo de D2W. También se colocaron las películas en una charola hecha de madera reciclada y se dejaron a la intemperie durante 3 meses, donde se monitoreó la temperatura dos veces por día. Durante el periodo de marzo-junio.

Conclusiones.

Se concluye que los mejores resultados de degradación fueron con la concentración de aditivo D2W al 2% sometido a termodegradación, debido a que es donde se presenta la formación de alcohol y de acuerdo a Roe- Sosa, 2015 es la primera etapa de degradación, y en la degradación a la intemperie, se presenta un mayor índice de carbonilo y la presumible formación de alcohol.

Referencias

1. Greenpeace. (2018). Un millón de acciones contra el plástico, Manual para un futuro sostenible. España, San Bernardo Madrid.

2. Ammala- Wong A. et al. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Journal of Aplied Progress in Polymer Elsevier.

3. Arcienega Carreón I. (2008). Aislamiento de microorganismos degradadores de tereftalato de polietileno PET en medio ambiente combinado. Tesis de Licenciatura Instituto Politécnico Nacional, México D.F.

4. ASTM D 5510-94 (2001). Standar Practice for heat aging of oxidatively Degradable Plastics.

.

ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MORFOLÓGICAS Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE Al_2O_3 OBTENIDAS MEDIANTE DEPOSICIÓN EN BAÑO QUÍMICO

Martin A. Ruiz-Molina[1], Suárez-Campos[1], G. M. Sotelo-Lerma[1]
(1) Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales
Email: a214206115@unison.mx

Resumen: En el presente trabajo se reporta la obtención de películas delgadas de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) por la técnica de deposición en baño químico y su transformación a óxido de aluminio (Al_2O_3) por tratamiento térmico. La justificación de este proyecto se fundamenta en que las películas pueden obtenerse de una manera optimizada y adquirir las propiedades y características necesarias para ser utilizadas en dispositivos electrónicos. Este trabajo presenta la transición de $Al(OH)_3$ a Al_2O_3, se observó la morfología superficial de las películas, las cuales presentaron homogeneidad a lo largo del sustrato. Se determinó el tipo de estructura cristalina y fase que presentan las películas. Se obtuvieron anchos de banda prohibida de las películas de $Al(OH)_3$ y Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500 y 1100°C, arrojando 6.62, 6.75 y 6.89 eV, respectivamente.

Palabras clave: $Al(OH)_3$, Al_2O_3, nano-paredes, estructura cristalina, Fase.

Introducción

El desarrollo tecnológico en materia de electrónica actualmente va en aumento, debido a la alta demanda de adquisición de dispositivos electrónicos. Su producción se origina principalmente para la seguridad y calidad de vida de los seres humanos. Es por eso que hoy en día se busca fabricar dispositivos electrónicos más eficientes y de menor costo de producción. El progreso en el desarrollo de componentes microelectrónicos como sistemas de almacenamiento de energía, como son los capacitores ha despertado el interés científico en la modificación de un capacitor convencional a uno de película en estado sólido. Debido a que, presentan beneficios como alta resistencia a la tensión, excelentes características al cambio de frecuencia, baja pérdida dieléctrica y excelente rendimiento [1]. El material sintetizado de óxido de aluminio tiene características similares a las del óxido de silicio, por ende, es utilizado en la industria como material cerámico. Sus excelentes propiedades como aislante eléctrico, anticorrosivo para una gran variedad de ácidos, y su estabilidad térmica y química, lo hacen objeto de estudio en investigación. El método de obtención de los materiales dieléctricos en estado sólido como películas delgadas en laboratorio son elegidos determinando el tipo de material a sintetizar, debido a que no todos los materiales pueden llegar a cumplir con los parámetros o condiciones en cada método [2 - 3].

Materiales y Métodos

La Tabla 1 muestra los reactivos, concentraciones molares y volumétricas, y los parámetros de síntesis empleados en el proceso de depósito de películas de $Al(OH)_3$.

Tabla 1 Reactivos y parámetros de síntesis.

Precursores	Rangos de Concentración (ml)					
Sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$	0.5M	0.3M	0.1M	0.05M	0.025M	0.005M
	5 – 1	5 – 1	10 - 5	50 - 10	50 - 10	50 - 10
Buffer pH10 NH_4OH / NH_4Cl	20 – 0					
TEA 50%	10 – 8					
Agua destilada	91 - 20					
Temperatura de reacción (°C): 50, 60, 70, 80 y 90						
Tiempos de depósito (min): 30, 60, 120 y 180						

La metodología implementada para el proceso de depósito de películas de $Al(OH)_3$ fue en primera instancia la adición de trietanolamina y buffer en un vaso de precipitado dejando reposar por 5min, subsecuentemente se adiciona el sulfato de aluminio manteniendo la solución translucida y no turbia. Finalmente se incorpora la cantidad necesaria de agua destilada hasta completar una solución de volumen de 100ml. La introducción de los sustratos en la solución se realiza inmediatamente después que se completan los 100ml de solución, subsecuentemente se coloca el reactor en un termobaño a una temperatura programada, dejándola reaccionar en los tiempos presentados en la Tabla 1. Terminado el proceso de depósito, se extraen los sustratos y se colocan en una mufla para brindar un tratamiento térmico por 2h a una temperatura de 500 y 1100°C para obtener Al_2O_3.

Resultados y Discusiones

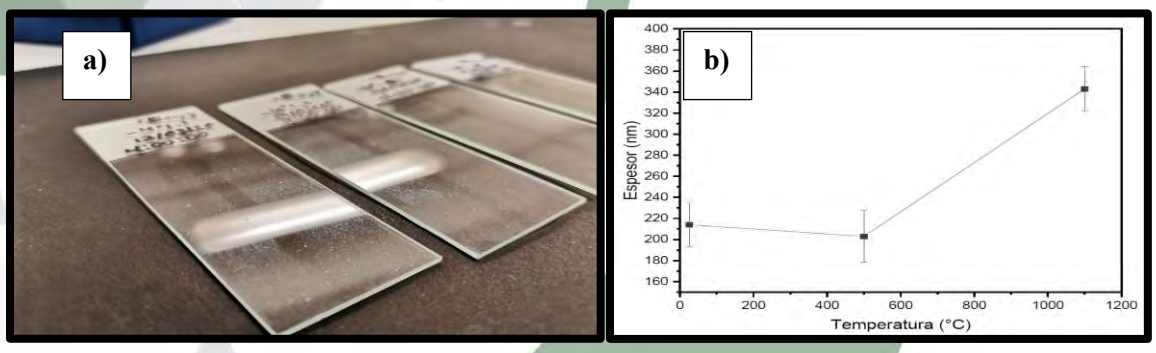


Figura 1 a) Presentación de películas de $Al(OH)_3$ y Al_2O_3 y b) Gráfica de espesores de películas delgadas de $Al(OH)_3$ vs temperatura

La apariencia obtenida en las películas tanto con tratamiento como sin tratamiento térmico se aprecia en que son trasparentes y de color lila al reflejo como se observa en la Figura 1a.

Las caracterizaciones presentaron distinción debido al tratamiento térmico, donde el material $Al(OH)_3$ presenta fases como bohemita con una estructura ortorrómbica, γ - Al_2O_3 (500°C) con estructura tipo espinela, y en base a la literatura citada se encuentra que a temperaturas elevadas la fase γ - Al_2O_3 se transforma en α - Al_2O_3, alrededor de 1000°C presentando una estructura hexagonal. Los espesores también se vieron modificados, disminución en el espesor debido al tratamiento térmico a 500°C, y un aumento en el espesor a temperaturas elevadas (ver Figura 1b) Además, el ancho de banda obtenido mediante el método de Tauc también se vio modificado, 6.62 eV, 6.75 eV y 6.89eV, para las películas $Al(OH)_3$, Al_2O_3 a 500°C y 1100°C, respectivamente.

Conclusiones

Por la técnica de deposición por baño químico se logró establecer una formulación optimizada que permite sintetizar películas delgadas de Al_2O_3. Las propiedades y características que presentan las películas de $Al(OH)_3$ como Al_2O_3 en este trabajo, como son el ancho de banda y la homogeneidad de los materiales de acuerdo a la bibliografía, son materiales clasificados como aislantes, los cuales son candidatos para ser utilizados en dispositivos electrónicos como capacitores tipo MIM [4].

Referencias

[1] Michalas, L., Koutsoureli, M., Papandreou, E., Gantis, A., & Papaioannou, G. **2015**. A MIM capacitor study of dielectric charging for RF MEMS capacitive switches. *Facta Universitatis - Series: Electronics and Energetics*, *28*, 113–122.

[2] Raveh, A., Tsameret, Z. K., & Grossman, E. **1997**. Surface characterization of thin layers of aluminium oxide. *Surface and Coatings Technology*, *88*(1–3), 103–111.

[3] Koski, K., Hölsä, J., & Juliet, P. **1998**. Voltage controlled reactive sputtering process for aluminium oxide thin films. *Thin Solid Films*, *326*(1–2), 189–193.

[4] Suárez-Campos, G., Cabrera-German, D., Castelo-González, A. O., Avila-Avendano, C., Fuentes Ríos, J. L., Quevedo-López, M. A., Sotelo-Lerma, M. **2020**. Characterization of aluminum oxide thin films obtained by chemical solution deposition and annealing for metal–insulator–metal dielectric capacitor applications. *Applied Surface Science*, *513*.

SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS LUMINISCENTES DE RENIO(I) CON LIGANTES DERIVADOS DEL ANTRACENO

Cortés-Lozada, Armando [(1)]; Palacios-Escalante, Jill [(1)]; Gárate-Morales, José Luis [(1)]; Bernès, Sylvain [(2)], Zuñiga-Villareal, Noé [(3)]; Arroyo-Carranza, Maribel [(4)]; Sánchez-Guadarrama, María Obdulia[(1)]*

[(1)] Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
[(2)] Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
[(3)] Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
[(4)] Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
*Autor para correspondencia: obdulia.sanchez@correo.buap.mx

Resumen:Se sintetizaron dos ligantes policíclicos derivados de antraceno, uno del tipo Base de Schiff y el otro es el correspondiente compuesto reducido; estos ligantes se hicieron reaccionar dos especies pentacarboniladas de Re(I): $[ReX(CO)_5]$ (X = Br, Cl) para obtener cuatro nuevos compuestos organometálicos, los cuales se caracterizaron por medio de espectrometría de masas, espectroscopía de IR en edo. sólido y disolución, espectroscopía de UV-Vis y rayos-X de cristal único. Tanto el ligante libre del tipo amina como sus correspondientes complejos, exhibieron propiedades luminiscentes interesantes, lo que los hace candidatos para su aplicación en el área de materiales o como marcadores biológicos. Estos nuevos complejos de renio(I), son sustancias candidatas para llevar a cabo estudios biológicos en líneas celulares cancerígenas y evaluar sus efectos citotóxicos.

Palabra clave: *Compuestos organometálicos, Renio(I), luminiscentes, citotóxico.*

Introduccion

Una de las mayores problemáticas de salud a nivel mundial es el cáncer, la cual se intenta resolver con la ayuda del descubrimiento de nuevos compuestos químicos, muchos de estos inorgánicos; ejemplo de ellos son los derivados de platino. Los compuestos de platino, como por ejemplo el *cis*-platino, que han tenido predilección para utilizarse en quimioterapia, han mostrado varias desventajas, por ejemplo, existen tumores resistentes a ellos, son inespecíficos, tienen efectos secundarios como nefrotoxicidad, entre otros.[1] Para resolver estos inconvenientes, se ha buscado el uso de compuestos que contengan metales alternativos con menores o nulos efectos en el organismo y que a su vez, aumenten los tipos de tumores tratables al poseer un modo de acción específico del compuesto.[2] El renio se presenta como un candidato atractivo para generar nuevos complejos organometálicos que tengan actividad citotóxica debido a que posee una larga vida útil, además de propiedades como emisión polarizada y grandes cambios de Stokes.[3] El renio se ha coordinado a moléculas como biotina, glucosa, folatos, vitamina B12 y péptidos de ácidos nucleicos,[4] lo que ha dado paso a estudios que reportan complejos de renio que poseen una actividad antiproliferativa comparable o incluso superior a la del *cis*-platino.[5] Por otro lado, un grupo interesante de ligantes son las bases de Schiff las cuales han mostrado actividad biológica importante como actividad antibacteriana, antifúngica, anticancerígena, antioxidante, antiinflamatoria y antiviral,[6] por lo que su síntesis y la de complejos metálicos derivados de ellos, es un campo amplio para incursionar con nuevas investigaciones. En la presente investigación se presenta el diseño y síntesis de compuestos organometálicos de renio(I) que exhibieron propiedades luminiscentes interesantes, lo que los hace candidatos para su aplicación en materiales o como marcadores biológicos. Estos nuevos complejos de renio(I) son sustancias candidatas para llevar a cabo estudios biológicos en líneas celulares cancerígenas para evaluar sus efectos citotóxicos.

Resultados y Discusión

Se sintetizaron cuatro ligantes y sus respectivos complejos. Las caracterizaciones por diversas técnicas se presentan a continuación.

Espectrometría de Masas

En los espectros de masas se observaron los correspondientes iones moleculares $[M]^+$ para cada uno de los compuestos. Para el ligante antraxen es de m/z 437, mientras que para el antraxan de m/z 441. En el caso de los complejos del (**1**) al (**4**) también se observa el ion molecular $[M]^+$ siendo estos de m/z 786, 790, 742 y 746, respectivamente. Además de encontrar un patrón de fragmentación donde se observa la pérdida del halógeno correspondiente y posteriormente la pérdida de los tres grupos carbonilo.

Espectroscopía de Infrarrojo

Las bandas de los sólidos obtenidos, comparadas con las del precursor metálico mostraron la obtención de cuatro compuestos organometálicos. Cabe señalar que la zona de interés es la respectiva a la vibración de carbonilos (CO) unidos a un metal, la cual abarca la región que va de 2120-1850 cm^{-1}. En los espectros de IR podemos observar que la isomería de los grupos carbonilo en los complejos organometálicos es del tipo *fac*.

Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de los ligantes mostraron señales a desplazamientos similares a los reportados en la bibliografía.[7] Para los complejos se obtuvieron cambios significativos en la multiplicidad y desplazamiento de las señales en RMN-^{1}H evidenciando la formación de los complejos organometálicos. En RMN-^{13}C el número de carbonos se ve aumentado debido a la presencia de los nuevos grupos carbonilo (CO) unidos al metal, el cual también influyó en el desplazamiento de las señales con respecto al espectro de los ligantes libres.

Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Estos espectros mostraron, tanto en los ligantes como en los complejos, una banda primaria y un conjunto de bandas secundarias. En el caso de los complejos que contienen el ligante antraxen hay un desplazamiento de la banda primaria (λA) hacia menor longitud de onda, mientras que en los compuestos con ligante antraxan, esa banda se mantiene intacta. En cuanto al conjunto de bandas secundarias (λB) que conforman los espectros, se observa que en todos los complejos hay un cambio hacia longitudes de onda mayores con respecto al ligante libre.

Figura 1. Compuestos bajo lámpara de 254 nm: A) Complejo de renio(I) con antraxan. B) antraxan libre.

Rayos-X

Los cristales de los ligantes se obtuvieron en una disolución de THF saturada mientras que los complejos cristalizaron en un sistema CH_2Cl_2/AcEOt (2:1) mediante la técnica de evaporación lenta. Por medio de este estudio, se encontró una notable diferencia en la torsión de las cadenas alifáticas de los ligantes, debido a la reducción del enlace imínico. En el caso de los complejos de

renio, en todos se llevó a cabo la formación de un heterociclo metálico de 5 miembro. A su vez, el centro metálico mantuvo su geometría octaédrica, conservó su estado de oxidación y cumple con la regla de los 18 electrones.

Materiales y métodos

Síntesis de los ligantes: para obtener la base de Schiff se llevó a cabo la reacción entre etilendiamina y 9-antracencarboxaldehído en una mezcla de CH_2Cl_2/EtOH a reflujo. Posteriormente, se llevó a cabo su reducción con $NaBH_4$ en una mezcla de CH_2Cl_2/EtOH a temperatura ambiente. Ambos ligantes orgánicos se hicieron reaccionar con los precursor metálico de renio(I) [$ReX(CO)_5$] (X = Br, Cl) en ciclohexano seco y con atmósfera inerte de N_2 hasta obtener un precipitado. Tanto los ligantes orgánicos como los complejos organometálicos se caracterizaron por espectrometría de masas, espectroscopía de IR en sólido y disolución, RMN de ^{1}H y ^{13}C, UV-Vis y Rayos X.

Conclusiones

Se obtuvieron 4 nuevos complejos organometálicos de renio(I) a partir de la reacción con un ligante tipo base de Schiff y su análogo reducido, derivados del antraceno al coordinarlo con el bromopentacarbonilrenio(I) y el cloropentacarbonilrenio(I), los cuales se obtuvieron en su forma cristalina. Se caracterizaron por espectrometría de masas y espectroscopía de IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C, UV-Vis y rayos X de monocristal. Los compuestos organometálicos, así como los ligantes libres (ligante imínico y reducido), son compuestos candidatos para su estudio en líneas celulares para observar si poseen algún efecto citotóxico.

Referencias

1. Corrie, P.G., *Medicine*, **2004**, *32*, 25-29.
2. Gasser, G., Ott, I., & Metzler-Nolte, N., *J. Med. Chem.*, **2010**, *54*, 3-25.
3. Amoroso, A.J., Coogan, M.P., Dunne, J.E., Fernández-Moreira, V., Hess, J.B., Hayes, A.J., Williams, C., *Chem. Commun.*, **2007**, 3066-3068.
4. Allardyce, C.S., Dorcier, A., Scolaro, C., Dyson, P.J., *Appl. Organomet. Chem.,* **2005**, *19*, 1-10.
5. Han Ang, W., Dyson, P.J., *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2006***, 2006*, 4003-4018.
6. Abu-Dief, A.M., Mohamed, I.M., *BJBAS.*, **2015**, *4*, 119-133.
7. Zhang, G.Q., Yang, G.Q., Yang, L.Y., Chen, Q.Q., Ma, J.S., *Eur. J. Inorg. Chem*, **2005**, *2005*, 1919-1926.

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON BETALAÍNAS EXTRAÍDAS DE PITAYAS (*STENOCEREUS SPP*)

Vargas-Rodríguez, Paulina [(1)]; Félix-Flores, Ma. Guadalupe; Ríos-Moreno, Gustavo[(1)*]; Reynoso-Soto, Edgar Alonso [(2)]

[(1)]*Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas. Email: gustavo.rios@uaz.edu.mx*

[(2)] *Instituto Tecnologico de Tijuana, Tecnologico de Nacional de México*

Resumen: Las celdas sensibilizadas con tinte son dispositivos fotovoltaicos que transforman la radiación solar en energía eléctrica por efecto fotovoltaico. Aunque existen de varios tipos de sensibilizadores, recientemente ha crecido el interés por el uso de tintes naturales como las betalaínas. Se propone el uso de betalaínas extraídas y purificadas de pitayas deshidratadas (*Stenocereus spp*). Se realizaron pruebas fotovoltaicas en un simulador solar, usando mezclas de diferentes tipos de betalaínas como sensibilizador, obteniéndose la máxima eficiencia de conversión fotovoltaica (η) con una mezcla de betacianinas y betaxantinas (η = 0.112 %) en comparación a cuando se usan sólo betacianinas (η = 0.025 %) o sólo betaxantinas (η = 0.0415 %).

Palabras clave: Sensibilizador, DSSC, Betalainas, pitaya

Introducción

En años recientes ha crecido el interés en sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía sustentables. El aprovechamiento de la radiación solar mediante su transformación en energía eléctrica a través de dispositivos fotovoltaicos que sean económicos y eficientes ha sido tendencia.[1] Las celdas solares son dispositivos que son capaces de obtener energía eléctrica por efecto fotovoltaico como las celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC por sus siglas en inglés).[2,3]

El tinte es fundamental para obtener buenas eficiencias de conversión con este tipo de celdas.[4] Existen varios tipos de tintes: sintéticos, como complejos metálicos o compuestos orgánicos, y compuestos naturales. Existe un interés creciente por su utilización debido que se pueden obtener fácilmente en la naturaleza como las betalaínas que tienen potencial debido a que absorben en gran parte de la región visible son derivados el ácido betalámico y se dividen betacianinas y betaxantinas.

Las pitayas (*Stenocereus spp.*) son frutos que se cosechan en el occidente de México, contienen betalaínas, por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan el aprovechamiento de estos biocompuestos resulta altamente atractivo y potencialmente útil. En la literatura se ha demostrado que las betalaínas son potenciales donadores de electrones, cuando están adsorbidos en la superficie de un semiconductor.[5] En este trabajo se plantea evaluar el efecto en la eficiencia de conversión fotovoltaica de las DSSC usando como sensibilizadores una mezcla de betalaínas o bien sensibilizando solo con betacianinas o solo con betaxantinas obtenidas de Pitayas.

Materiales y metodos

Preparación de ánodos de TiO_2

Se pesó TiO_2 (tamaño de partícula de 21 nm) se agregó HNO_3, y H_2O destilada y la mezcla se dispersó con ultrasonido y se rota evaporó obteniéndose una mezcla viscosa. Se usó vidrio conductor FTO (Óxido de estaño dopado con flúor) con resistividad eléctrica de 30 Ω/cm^2 cortando rectángulos de 1.5×2.5 cm^2.

La unión entre el vidrio FTO y la capa mesoporosa de TiO_2 se mejoró bloqueando la recombinación de carga en la interfaz con una disolución de $TiCl_4$, luego se aplicó la pasta de TiO_2 por el método Doctor Blade.[6]

Sensibilización de los ánodos y ensamblado de celdas

Se prepararon 5 ánodos haciendo variaciones del tipo de betalaínas: betacianinas, betaxantinas o mezcla de ambas. Los extractos concentrados se disolvieron en H_2O acidificada con HCl a pH 2. En la Tabla 1 se resume las condiciones particulares para cada solución sensibilizadora.

Tabla 1. Características del sensibilizador en cada celda

Celda	Color de Pitaya	Betalaínas	Disolvente de extracción
1	Roja	Bx	MeOH
2		Bx + Bc	H_2O
3		Bx + Bc	MeOH:H_2O
4		Bx	MeOH
5		Bx + Bc	H_2O

Construcción de los cátodos de Pt

Se cortaron rectángulos de 1.5×2.5 cm^2 de vidrio conductor FTO de 30 Ω, se le aplicó una disolución de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 10 mM en isopropanol, y se sometió a tratamiento térmico.

Ensamblado de las DSSC y pruebas fotovoltaicas

Se preparó el electrolito con una mezcla LiI, I_2, TBP (*terc*-butilpiridina) y TBAI (yoduro de tetrabutilamonio) en 3-metoxypropionitrilo:acetonitrilo. El ensamblado de las celdas se hizo colocando el ánodo sobre el cátodo y entre ellos un empaque de termoplástico, se inyectó el electrolito por los orificios en el cátodo. Las curvas de descarga, V vs I se obtuvieron en el simulador solar.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan las curvas del voltaje (V) vs la densidad de corriente (J). A partir de los resultados de las curvas de descarga fue posible obtener los parámetros fotovoltaicos que permiten interpretar el funcionamiento de cada celda: el factor de llenado (*FF*), la potencia máxima (P_m) y la eficiencia de conversión fotovoltaica (η). La curva de V vs J para la celda 1 muestra una buena V_{oc} y J_{sc}; es la segunda mejor curva antecedida por la curva de la celda 2, esta última presenta la mayor J_{sc}, y se obtiene la mayor. Esta diferencia demuestra que sensibilizar con una mezcla de betalaínas

es mejor que solo usando Bx. Las celdas 3-5, se comparan entre si debido a que se tomaron de la misma muestra de pitaya; la celda 3 tiene la menor η (η = 0.0171 %), mientras que la mayor la tiene la celda 5 (η = 0.0665 %). La celda 4 tiene un valor intermedio de entre las tres celdas (η = 0.0415 %). Esta variación en la η se atribuye al tipo de betalaínas que se usaron para sensibilizar.

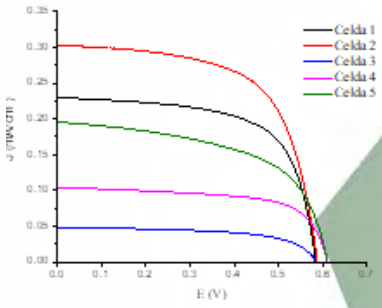


Figura 1. Curvas de J vs V de las celdas 1-5

Sin embargo, al observar la η para la celda 3 que se sensibilizó con mezcla de betalaínas, ésta fue la que exhibió el valor más bajo. Esto puede deberse a que la extracción completa de estos compuestos se hizo con una mezcla de H_2O:MeOH, mientras que se esperaría tuviera valor similar a la celda 5 no fue así, ya que además de las betalaínas se extraen otros compuestos que pueden actuar como un filtro, restringiendo el acceso de las moléculas de tinte al TiO_2.

Se observó entonces que la η disminuyó según el disolvente de extracción por la disminución de la polaridad. La polaridad del disolvente puede estar correlacionada con la polarización del grupo carboxilo y con la posibilidad de deprotonación, lo que conduzca a un mejor enlace con el semiconductor. Otra explicación puede ser que los alcoholes también se adsorben en la superficie de TiO_2 y el proceso puede interferir con la adsorción de los pigmentos de betalaína.[7]

Conclusiones

El uso de betalaínas obtenidas de muestras deshidratadas de pitaya resultó una buena opción para sensibilizar el ánodo de las DSSC. El uso de una mezcla de betalaínas en medio acuoso y pH 2 ayudó a un mejor anclaje de los compuestos y absorber en un intervalo más amplio del espectro visible beneficiando a la transferencia de electrones, obteniéndose una η = 0.112 %, que comparada con resultados reportados en la literatura para betalaínas, resulta mayor al 0.048 %, el máximo reportado.

Referencias

1. Sharma, A.; Kumar, S.; Editors, K. *Green Energy and Technology Energy Sustainability Through Green Energy*; **2015**, 3-21.
2. Simya, O. K.; Radhakrishnan, P.; Ashok, A.; Kavitha, K.; Althaf, R. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*; **2018**, 751–767.
3. Brian O´Regan, M. G., *Nature* **1991**, *353*, 56–58.
4. Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 234–246.
5. Calogero, G.; Di Marco, G.; Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Di Carlo, A.; Bignozzi, C. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, 11(1), 254–267.
6. Berni, A.; Menning, M.; Schmidt, H. Doctor Blade. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and User*; **2004**, 89–92.
7. Bates, S. P.; Gillan, M. J.; V, K. U.; St, S. First-Principles Investigation. **2017**, *2*(110), 2017–2026.

TRANSFORMACIONES MECANO- Y TERMO-INDUCIDAS ENTRE SOLVATOMORFOS DEL ÁCIDO *N,N'*-(1,4-FENILÉN)DIOXALÁMICO

Morales-Santana, Marcos[(1)]; Santiago-Quintana, José Martín[(1)]; Martínez-Martínez, Francisco J.[(2)]; García-Báez, Efrén V.[(1)]; Padilla-Martínez, Itzia I.*[(1)]

[(1)]*Laboratorio de Química Supramolecular y Nanociencias, Instituto Politécnico Nacional-UPIBI, Av. Acueducto s/n Barrio la Laguna Ticomán, Ciudad de México, C.P. 07340, México. Email: ipadillamar@ipn.mx.*

[(2)]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Km. 9 Carretera Colima-Coquimatlán, C.P. 28400, Coquimatlán, Colima, México.*

Abstract: Oxalamic acid derivatives are model molecules used in crystal engineering and molecular recognition both in solution and in the solid state. In this work, the molecular and supramolecular structures of solvatomorphs derived from the *N,N'*-(1,4-phenylene)dioxalamic acid (H_2pOx), of formula H_2pOx·2S (S = DMSO, DMF, MeOH/H_2O, H_2O), the salt $(HDMA)_2$POx and three polymorphs of formula H_2pOx were analyzed by X-ray, solid state IR-vibrational spectroscopy, ^{13}C-CPMAS, thermal analysis and SEM. The role of the crystallized solvents was demonstrated to fix the conformation of H_2POx through hydrogen bonding, n→π* and π→π* interactions, favoring the *sp-ap* conformation between the oxalyl arms and the phenyl ring.

***Keywords*:** oxalic-acid, mecanochemistry, solvatoporph, hydromorph.

Introducción

La Química Supramolecular, estudia las interacciones no covalentes, como son los puentes de hidrógeno, entre una molécula huésped y una hospedera[1]. Estos tipos de enlace, son de suma importancia en la investigación de los sistemas biológicos, como es la interacción fármaco-receptor, así como en la Ingeniería de Cristales, principalmente en la construcción de nuevas formas sólidas[2]. Un conjunto de moléculas, que han sido y son prototipos para la investigación de este tipo de interacciones y formas, son las oxalamidas y las oxalamatos[2]. Estas estructuras, son derivadas del ácido oxálico, a las cuales se les ha sustituido el grupo ácido carboxílico por grupos amidas o ésteres como sustituyentes a los extremos, respectivamente. Nuestro grupo de investigación, ha estudiado estas estructuras para formar cavidades o pinzas moleculares, así como sus cocristales[3]. En este trabajo, se presentan las transformaciones entre diferentes polimorfos y solvatomorfos, inducidas térmicamente o por mecanoquímica del ácido *N,N'*-(1,4-fenilén)dioxalámico (H_2pOx), estudiadas por difracción de rayos-X de monocristal y de polvos, RMN de ^{13}C, IR y análisis térmico[4].

Results and discussion

El ácido *N,N'*-(1,4-fenilén)dioxalámico se sintetizó a partir de la hidrólisis alcalina del correspondiente dioxalamato de dietilo y su posterior precipitación por acidificación en medio acuoso para formar el hidrato de partida (H-1). La cristalización de los solvatos se realizó por evaporación lenta en una solución de DMSO, MeOH/H_2O y DMF, la sal derivada de DMA, fue obtenida como subproducto de la solución de este último. Mediante síntesis mecánica se obtuvieron los solvatos de de DMSO y DMF. Por otra parte, la desolvatación de H_2pOx·2S (S = DMSO, DMF, MeOH/H2O, H_2O) condujo a tres polimorfos de fórmula H_2pOx, cuya rehidratación conduce a dos hidromorfos dependiendo del tamaño del cristal.

El arreglo supramolecular de los solvatos de DMSO y del DMF son similares, el brazo oxalámico, es casi plano y por razones de simetría están en posición opuesta entre sí. Esta porción de la molécula es la que interacciona con disolvente, Figura 1. El arreglo del solvato de MeOH:H_2O, está formado por capas, una monocapa infinita de fórmula H_2pOx·2MeOH y otra bicapa acuosa de fórmula $(H_2pOx·2H_2O)_2$. que esta estructura lo hace diferente de las anteriores, Figura 2.

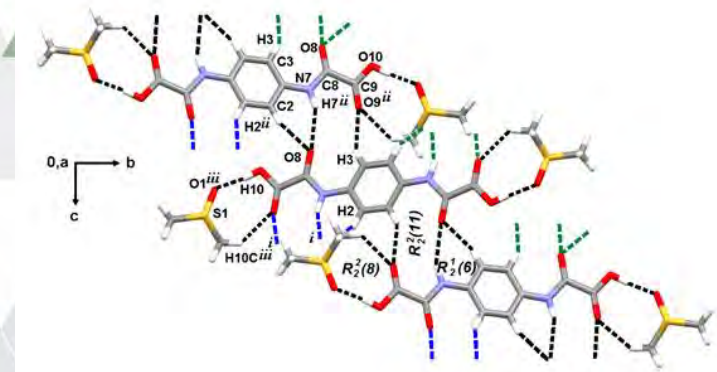


Figura 1. Arreglo supramolecular del solvato de DMSO.

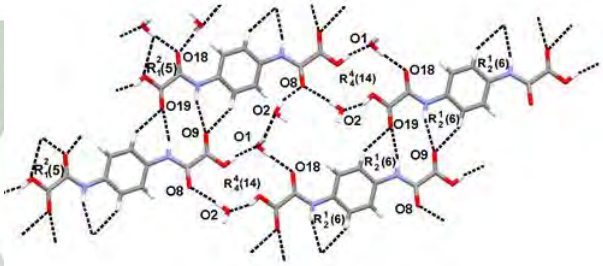


Figura 2. Arreglo supramolecular del solvato de MeOH:H_2O.

Las estructuras obtenidas por difracción de rayos-X de monocristal se utilizaron para modelar las estructuras moleculares y supramoleculares de dos hidromorfos H-I and H-II y tres desolvatos polimórficos A-I, A-II y A-III. Los ángulos de torsión de los brazos oxálicos con respecto al anillo bencénico correlacionaron bien con la frecuencia vibración del N—H: ángulo de torsión = 2493(±268) – 0.748(±0.082)νNH (n = 10, R = 0.956, Sr = 9.4).

Materiales y métodos

Las sustancias fueron adquiridas. Los espectros de IR fueron registrados a 25 °C usando un equipo Perkin Elmer Spectrum GX con FT usando el dispositivo ATR. Los espectros de ^{13}C-CPMAse registraron en un instrumento Bruker Avance DPX-400 (101 MHz). Los datos de difracción de rayos-X de polvos fueron colectados en un PAN Analytical X′Pert PRO o en un D8 Focus Bruker AXS difractómetros con radiación Cu Kα1. Las mediciones de DSC y TG se realizaron en un equipo Q2000 y en una termobalanza Q5000 IR, respectivamente.

Conclusiones

Las características estructurales de los solvatos del H_2pOx·se lograron correlacionar con las espectroscopías de IR y ^{13}C-CPMAS así como con sus propiedades térmicas. La correlación del ángulo de torsion C3—C1—N7—C8 con la frecuencia de tension del N—H nos permitió estimar la conformación del H_2pOx en los polvos microcristalinos de los hidromorfos H-I y H-II iy en los desolvatos A-I, AII y A-III. Se demostró que los disolventes cistalizados juegan el papel de fijar la conformación del ácido N,N'-(1,4-fenilén)dioxalamicom mediante la formación de puentes de hidrógeno e interacciones n/π→π* favoreciendo la conformación *sp-ap* entre el braxo oxalilo y el anillo aromático. La conforamción adoptada responde a la necesidad de maximizar las interacciones con el disolvente cristalizado.

Referencias

1. Cheng, P.-N.; Pham, J. D.;. Nowick, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5477.

2. Martínez-Martínez, F. J.; García-Bá z, E. V.; González-González, J. S.; Padilla- Martínez, I. I. L. G. Torres-Bustillos, I. García-Peña, Eds. Nova Science Publishers Inc.: New York, 2013, pp 189−206.

3. González-González, J. S.; Martínez-Martínez, F. J.; García-Báez, E. V.; Cruz, A.; Morín-Sánchez, L. M.; Rojas-Lima, S.; Padilla-Martínez, I. I. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 628.

4. Pardo, E.; Cangussu, D.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Pasan, J.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4661.

SÍNTESIS DE NANOVARILLAS DE MnO_2 PARA LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS CON APLICACIONES AMBIENTALES

María Alejandra Gómez-Murillo[(1)]; Balter Trujillo-Navarrete[(1)*] ; Sergio Pérez Sicairos[(1)]

[(1)]Tecnológico Nacional de México/ IT Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay Tecnológico, Tijuana, B.C., México

(*) Autor correspondiente: balter.trujillo@tectijuana.edu.mx

Resumen:

Se sintetizaron nanovarillas de óxido de manganeso (MnO_2) y estas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), con la cual se confirmó la morfología de varilla; difracción de rayos-X (DRX) para establecer la fase obtenida y teoría funcional de la densidad (DFT), para el estudio de las propiedades mecánicas, encontrando que el sistema de MnO_2 presenta estabilidad y cierta dureza. También se fabricaron membranas híbridas de polisulfona (PS)- MnO_2 y se evaluó su eficiencia mediante remoción de amaranto. Se esperaba que estas membranas híbridas mostraran mejor rendimiento que una convencional, sin embargo, no fue así.

Palabras clave: MnO2, Nanovarillas, DFT, Membranas.

Introducción

El óxido de manganeso en fase beta (β-MnO_2) presenta ventajas frente a otras fases por su alta actividad catalítica y buena selectividad, además de ser fácil de sintetizar,[1] especialmente por reducción de permanganato (Mn(VII)) vía hidrotermal. Las nanopartículas (NP) en forma de varillas ha sido de gran interés por sus propiedades fisicoquímicas, antiincrustantes y propiedades mecánicas.[2] Sus distintas propiedades se han estudiado con diferentes técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (MEB), teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), entre otras. El DFT es una alternativa para realizar estimaciones de los diversos sistemas que no se pueden realizar de manera práctica debido a las condiciones extremas de operación, limitaciones económicas y de tiempo, entre otros. El MnO_2 ha sido muy utilizado en supercapacitores, baterías de ion-litio, catálisis;[3] sin embargo, también se ha experimentado su aplicación en la tecnología de membranas, buscando mejorar la eficiencia de las membranas convencionales, compuestas comúnmente por polímeros, creando así membranas híbridas (MH) polímero-óxido. En el presente trabajo se reporta la síntesis de nanovarillas de β-MnO_2, su caracterización por métodos fisicoquímicos y computacionales, así como los resultados de su aplicación en la remoción de amaranto, con lo cual se espera que las membranas modificadas muestren mejor eficiencia en la remoción que una membrana convencional.

Materiales y métodos

Las NP de MnO_2 se sintetizaron vía hidrotermal. En un vaso de teflón se colocó 2.5 mmol de sulfato de manganeso ($MnSO_4$), 1 mmol de permanganato de potasio ($KMnO_4$), y se agitaron con 30 ml de agua desionizada hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se dejó reaccionar en el horno por 12 horas a 120 °C. El material obtenido se centrifugó con agua y metanol a 5000 rpm. Finalmente, se decantó y el material seco se almacenó a 60 °C. Las MH se fabricaron por inversión de fases sobre una superficie lisa inclinada, para la solución se mezcló durante un día 24 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP), 6 g de polisulfona (PS) y 15 mg de las NP de MnO_2. Se caracterizó el material por MEB, DRX y DFT. Las membranas fueron evaluadas en la remoción del colorante amaranto, el cual fue medido con espectroscopía UV-Vis.

Resultados y discusión

En las micrografías de la **Figura 1** se obtuvo por MEB y confirma la forma de varilla del MnO_2. Con el difractograma de la DRX, se confirmó la fase: β-MnO_2, con grupo espacial $P4_2/mnm$ (136), coincidiendo con lo reportado en la literatura.[4]

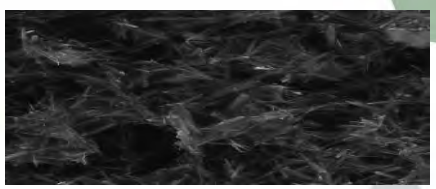


Figura 1. Micrografía de las nanovarillas de MnO_2.

Las constantes elásticas C_{ij} calculadas con DFT se muestran en la **Tabla 1**; se puede observar que el sistema tetragonal cumple con los siguientes criterios de Born: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11}-C_{12} > 0$ y $C_{33}\ (C_{11}+C_{12})- 2C^2_{13} < 0$, por lo que, al permanecer sin la influencia de una presión externa, se considera una estructura cristalina estable. A partir de Cij, se calcularon también los valores del módulo de Young, módulo de cizalla, coeficiente de Poisson y módulo de volumen; dichos resultados se encuentran en la **Tabla 2**. Según la literatura, cuando $K_H/G_H > 1.75$,[5] se tiene un material dúctil. En este caso el valor de la relación es 160.61 GPa/ 93.116 GPa= 1.725, al no cumplir el criterio supone que el sistema trabajado presenta cierta dureza.

Tabla 1. Valores de las constantes elásticas calculadas.

i	j	C_{ij}
1	1	217.18643 +/- 43.003
3	3	319.16614 +/- 18.388
4	4	171.07398 +/- 6.046
6	6	214.62571 +/- 20.190

1	2	192.29031 +/- 131.041
1	3	76.89805 +/- 57.806
1	6	0.00000 +/- 0.000

Tabla 2. Valores obtenidos para el módulo de volumen (MV), módulo de Young (MY), módulo de corte (MC) y el coeficiente de Poisson (CP) por medio de las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill.En la última fila se presentan los resultados obtenidos por Shenggui usando VASP.[5]

	MV	MY	MC	CP
Voigt	K_V = 160.63 GPa	E_V = 322.78 GPa	G_V = 138.52 GPa	ν_V = 0.1651
Reuss	K_R = 160.58 GPa	E_R = 130.24 GPa	G_R = 47.713 GPa	ν_R = 0.36482
Hill	K_H = 160.61 GPa	E_H = 234.1 GPa	G_H = 93.116 GPa	ν_H = 0.25706
Shenggui	188.13	229.81	88.64	0.30

Al realizar la evaluación de las membranas se observó una considerable disminución del amaranto en la solución acuosa. Los picos de intensidad más significativa del amaranto se observaron a 218 y 520 nm, con una absorbancia de 2.184 y 0.882 respectivamente; después del proceso con membranas híbridas de PS-MnO_2 hubo una disminución del 44.42% y 46.23% de los picos ya mencionados. También se realizó una prueba con membrana de solo PS, siendo la disminución de la intensidad de pico del 76% y 73%.

Conclusiones

Gracias a las técnicas de caracterización utilizadas, se confirmó la morfología y fase de la varilla del β-MnO_2. Además, con el análisis por DFT se confirmó que es una estructura estable con cierta dureza. Finalmente, al probar las membranas el resultado no fue tan favorable como se esperaba en cuanto a remoción, ya que la membrana de PS mostró una mayor eficiencia. A partir de los datos obtenidos, se espera poder realizar modificaciones al sistema que beneficien de manera significativa en la aplicación, tal y como se esperaba en un inicio.

Referencias

(1) Wang, H.; Huang, R.; Ma, C.; Li, X.; Liu, C.; He, Q.; Wu, Z.; Ma, J.; Huangfu, X. Release of Deposited MnO2 Nanoparticles from Aqueous Surfaces. *J. Environ. Sci.* **2020**, *90* (December), 234–243.

(2) Selim, M. S.; Hao, Z.; Jiang, Y.; Yi, M.; Zhang, Y. Controlled-Synthesis of β-MnO2 Nanorods through a γ-Manganite Precursor Route. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235* (June), 121733.

(3) Lan, B.; Yu, L.; Lin, T.; Cheng, G.; Sun, M.; Ye, F.; Sun, Q.; He, J. Multifunctional Free-Standing Membrane from the Self-Assembly of Ultralong MnO2 Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (15), 7458–7464.

(4) Musil, M.; Choi, B.; Tsutsumi, A. Morphology and Electrochemical Properties of α-, β-, γ-, and δ-MnO 2 Synthesized by Redox Method. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (10), A2058–A2065.

(5) Chepkoech, M.; Joubert, D. P.; Amolo, G. O. First Principles Calculations of the Thermoelectric Properties of α-MnO2 and β-MnO2. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91* (12), 301.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE UN COMPLEJO MONONUCLEAR DE BORO FORMADO A PARTIR DEL ÁCIDO 5-ISOQUINOLINBORÓNICO Y 7,8-DIHIDROXI-4-METILCUMARINA

Ruelas-Alvarez, Glenda Yahely[(1)]; Campos-Gaxiola, José de Jesús[(1)]; Höpfl, Herbert[(2)]; Aguirre-Hernández, Gerado[(3)]; Miranda-Soto, Valentín[(3)]; Cruz-Enríquez, Adriana[(1)*]

[(1)] *Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa.*

[(2)] *Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.*

[(3)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico Nacional campus Tijuana.*

Email: cruzadriana@uas.edu.mx

Abstract: Se sintetizó un nuevo complejo zwiteriónico mononuclear de boro a partir del ácido 5-isoquinolinborónico (**5QBA**) con la 7,8-dihidroxi-4-metilcumarina (**DMC**) por el método de reflujo, el cual se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal, espectroscopia de infrarrojo y luminiscencia. El análisis de la estructura cristalina rebela que el átomo de Boro adopta una geometría tetraédrica distorsionada y que las unidades moleculares del complejo se unen mediante enlaces de hidrogeno del tipo N-H···O, C–H···O y O–H···O para formar una estructura 3D. La caracterización estructural en el estado sólido se complementó mediante el análisis de la superficie de Hirshfeld. Las propiedades luminiscentes de dicho complejo, fueron evaluadas en solución y en el estado sólido.

***Keywords*:** complejo de boro, estructura rayos-x, interacciones no covalentes, luminiscencia, solvatocromismo.

Introducción

En las últimas décadas los compuestos orgánicos y organometálicos luminiscentes han despertado un gran interés en la investigación debido a sus posibles aplicaciones en diodos orgánicos emisores de luz, celdas solares, tintas láser, fotosensibilizadores, etiquetas biomoleculares, sondas moleculares, entre otras.[1-3] Entre los diversos tipos de compuestos luminiscentes se encuentran los complejos de boro formados con ligandos que tienen átomos N- y O-donadores, que han recibido un interés particular debido a que presentan propiedades fotofísicas excelentes, lo que ha generado que en los últimos años se hayan reportado investigaciones sobre el diseño y la síntesis de este tipo de materiales.[4-5]

El presente trabajo consiste en la síntesis de un complejo mononuclear de boro formado a partir del ácido 5-isoquinolinborónico (**5QBA**) y 7,8-dihidroxi-4-metilcumarina (**DMC**), y su caracterización mediante difracción de rayos-x de monocristal y espectroscopía de infrarrojo. También se presentan los resultados obtenidos de las propiedades luminiscentes en estado sólido y en solución.

Resultados y discusión

El análisis de difracción de rayos X de monocristal reveló que el complejo cristalizó en el grupo espacial *P4/n*, y que la estructura molecular resultó ser un zwiterión debido a la protonación del

grupo quinolin y por la formación del enlace dativo O→B, donde el átomo de B adopta una geometría tetraédrica distorsionada indicada por el valor de τ_4=0.96 y el valor del carácter tetraédrico THC_{DA} =81.89%, también se observa la formación de un quelato de cinco miembros del tipo B−O−C−C−O (Figura 1). Mediante el análisis supramolecular se puede ver que el grupo hidroxilo coordinado al B, genera un puente a través de enlaces de hidrógeno (B) O–H···O formando el sintón principal del tipo anillo con un total de 8 miembros $R_4^4(8)$, de acuerdo con la nomenclatura del *graph set*, además por enlaces de hidrógeno del tipo C−H···O e interacciones O···π, el complejo forma una cadena lineal a lo largo del eje c dando lugar a la red 1D, la cual se interconecta a través de las interacciones π−π (centroide···centroide = 3.763 a 3.959 Å) entre los anillos de la cumarina y el grupo quinolinio, e interacciones $N\text{-}H^{+}\cdots O$ para estabilizar la red tridimensional del complejo, como se observa en la Figura 2.

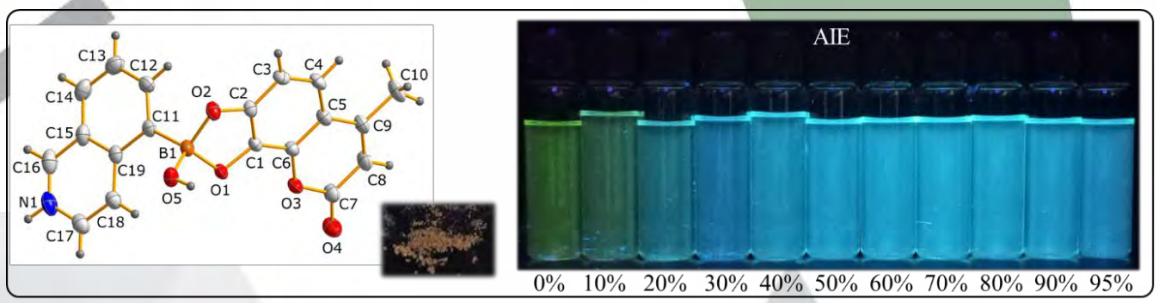


Figura 1. Complejo 5IQBA-DMC.

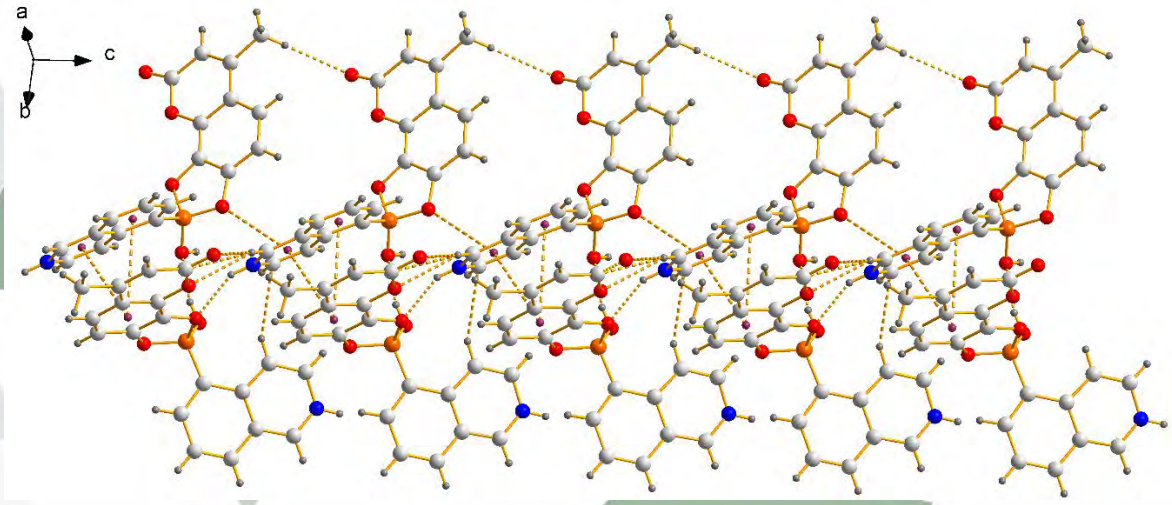


Figura 2. Red tridimensional del complejo 5IQBA-DMC.

El estudio del arreglo supramolecular presente en el complejo de boro, se complementó mediante el análisis de la superficie Hirshfeld, donde se puede observar que los átomos de oxígeno y nitrógeno

que actúan como donadores o aceptores en los enlaces de hidrógeno, generan las interacciones intermoleculares mas fuertes.

También se realizó el estudio del solvatocromismo donde se observó que la fluorescencia del complejo se ve afectada por los diferentes solventes utilizados. El material presentó emisión inducida por agregación (AIE) utilizando la mezcla de solventes THF-EtOH a una concentración $1x10^{-5}$M.

Materiales y métodos

Se pesó 0.05 g (0.2602 mmol) de ácido 5-isoquinolinborónico (**5IQBA**) y 0.045 g (0.2602 mmol) de 7,8-dihidroxi-4-metilcumarina (**DMC**), posteriormente se adicionó una mezcla EtOH-H_2O (4:1), se llevó a reflujo por una 1 hora. La solución obtenida se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta obtener cristales de color amarillo.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se logró sintetizar un complejo mononuclear de boro en forma de zwiterión, el cual presenta emisión inducida por agregación en la mezcla de solventes THF-EtOH, también presenta solvatocromismo debido a la interacción de los solventes con unidades del complejo. En estado sólido este complejo presenta una alta emisión en coloración naranja atribuido a su rigidez molecular adoptada por la tetracoordinación del átomo de boro y a las interacciones intermoleculares presentes en la red cristalina, donde se puede observar una interacción novedosa del tipo O···π. Debido a los resultados preliminares de las propiedades luminiscentes que presenta el complejo, se sugiere que éste se podría emplear en la elaboración de materiales luminiscentes para su aplicación en optoelectrónica y en tintas de seguridad.

Referencias

1. Bull, S. D.; Davidson, M. G.; Van Den, J. M. H.; Fossey, J. S.; Jenkins, A. T.; Jiang, Y. B.; Kubo, Y.; Marken, F.; Sakurai, K.; Zhao, J.; James, T. D. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 312–326.

2. Kumar, N.; Udayabhanu; Alghamdi, A. A.; Mahadevan, K. M.; Nagaraju, G. *J. Mol. Struct.*, **2021**, *1223*, 129208.

3. Butler, T.; Morris, W. A.; Samonina-Kosicka, J.; Fraser, C. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 1242–1251.

4. Qi, Y.; Cao, X.; Zou, Y.; Yang, C. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, *5*, 2353–2360.

5. Chinta, R.; Aradhyula, B.; Murali, A. C.; Venkatasubbaiah, K. *J. Organomet. Chem.*, **2019**, *891*, 20–27.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON-MODIFIED MFI ZEOLITE

Murrieta-Rico, Fabian N.[(1,2)*]; Petranovskii, Vitalii[(2)]; Galván, Donald H.[(2)]; Antúnez-García, Joel[(2)]; Yocupicio-Gaxiola, Rosario I.[(3)]; Rivas-López, Moises[(1)]; González, José C.[(2)]

[(1)]Universidad Politécnica de Baja California (Ingeniería Mecatrónica). Email: fnmurrietar@upbc.edu.mx

[(2)]Universidad Nacional Autónoma de México (Centro de Nanociencias y Nanotecnología)

[(3)]Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE)

Abstract: Zeolites are versatile materials with proven importance in science and technology. The physical-chemical properties of zeolites can be tuned through a number of ways, but a modification in their chemical composition could allow that a given zeolite has a suitable use in novel applications. For this reason, new methods for zeolite modification are continually being sought. The incorporation of iron on zeolites is a complicated task due to the nature of Fe and how it interacts with the zeolite or their precursors; in addition, iron could be incorporated into the zeolitic matrix as an isomorphic substitution, as ion-exchanged cation, or as clusters. In this work, we explore the modification of MFI zeolite with Fe through a mechanochemical route. The samples were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, and electrochemical impedance spectroscopy.

Keywords: Zeolites, Iron, MFI, Mechanochemical.

Introduction

Zeolites are materials with plenty of applications in diverse areas of science and technology. Some uses of zeolites include supports for catalysts, ionic exchangers, sensitive layers for the development of sensors, among others. Zeolites are known as hydrated aluminum silicates, which have porous interconnected by channels. Until now, there are more than 242 zeolitic frameworks[1], each of them, with a particular distribution of nanometric porous and channels. There are different methods for preparing Fe-modified MFI zeolite; some of them include impregnation in liquid media, chemical vapor deposition, or the mechanochemical route. In this work, the mechanochemical route is explored, and its effect on the electrical properties of MFI zeolite is observed.

Materials and methods

For the synthesis, MFI zeolite, $FeCl_3$ was purchased from Zeolist international and Sigma-Aldrich, respectively. MFI zeolite was intensely grinded in a mortar together with $FeCl_3$, in a weight ratio of 2:1, according to the recipe from Hendrich *et al.*[2]. The mixture was placed in a beaker and an excess of $FeCl_3$ was dissolved in water. This solution was stirred for 30 min. Then, solids were filtered and washed with 500 ml of deionized water. The crystals were dried in an oven at 100 °C for 1 h. The samples were characterized through UV-Vis spectroscopy using an UV-Vis NIR Cary 5000

spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD) using the Aeris Panalytical equipment with monochromatic radiation Cu K alpha (λ = 0.154056 nm, 40 kV, 15 mA). In order to obtain electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data, each sample was grinded and compressed into a pellet with a diameter of 1 cm and thickness of 1 mm; then, the pellet was placed between two polished copper electrodes, which were connected to an E4980A Precision LCR Meter. As a result, a set of data corresponding to the magnitude of total impedance $|Z_T|$ in ohms, phase angle θ in degrees, and frequency in hertz were obtained.

Results and discussion

The diffractograms of samples, MFI and MFI-Fe, are compared with the theoretical XRD pattern corresponding to MFI zeolite (Fig. 1a). As it can be observed, experimental diffractograms show the peaks corresponding to the theoretical data. Consequently, we can observe that the original zeolitic structure is maintained after modification with Fe. This fact is important under the consideration that it is well-known that for some zeolites, such as LTA, their crystalline structure collapses after the mechanochemical inclusion of Fe.

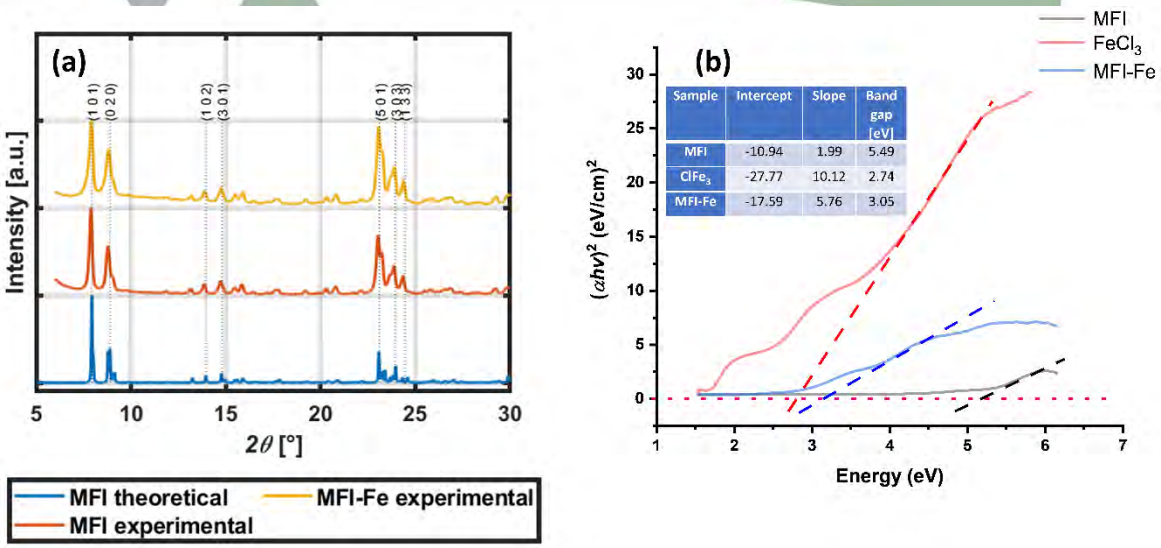


Figure 1. XRD (a) and band gap (b) characterization of samples.

From the UV-Vis data, the Tauc plot was obtained (Fig. 1b). As seen in the plot, the band gap can be obtained; the data of linear fitting is presented in Fig. 1b. The band gap of MFI zeolite is modified after the inclusion of Fe, in fact, the band gap of the MFI-Fe sample lies between the ones of MFI and $ClFe_3$. From the EIS data, it can be observed that MFI and MFI-Fe have almost the same frequency response (Fig. 2a,b); at low frequencies (Fig. 2c), the dc conductivity σ_{dc} is greater

for the MFI-Fe sample; in contrast, at high-frequency values, the ac conductivity σ_{ac} is greater for the MFI sample. These plots show how the conductivity of the MFI zeolite can be tuned after the addition of Fe, which is observed in the Argand diagram (Fig. 2d).

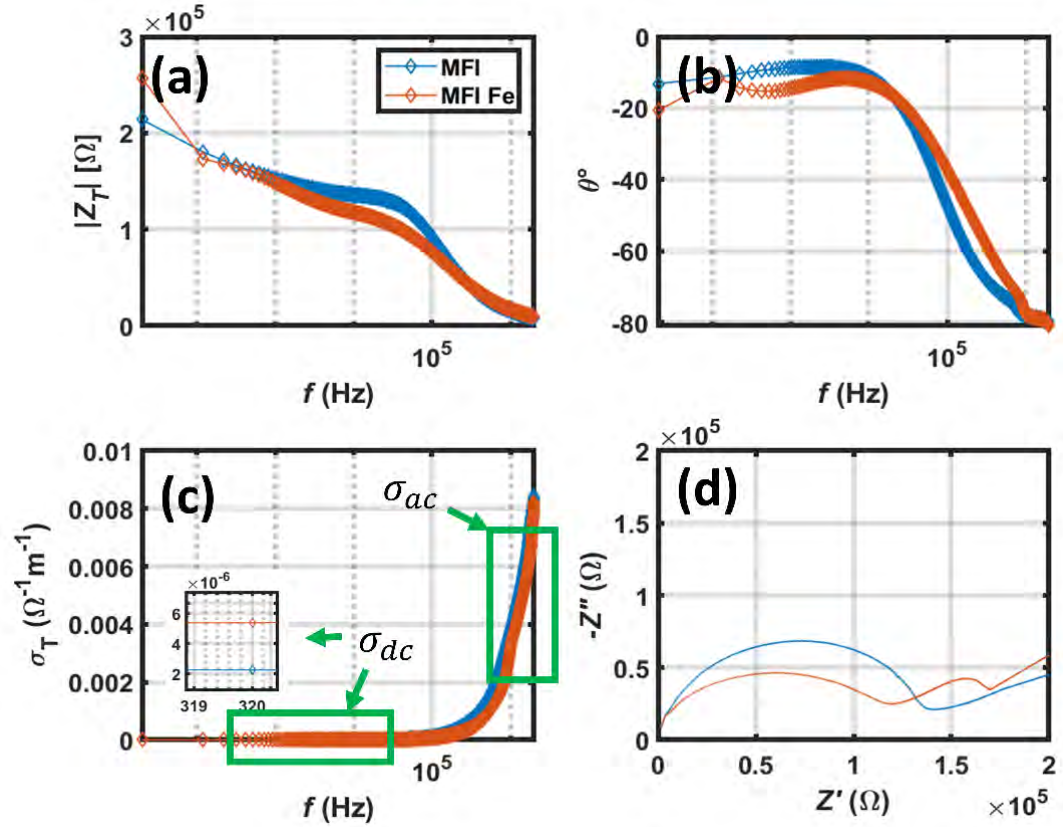


Figure 2. Magnitude of total impedance $|Z_T|$ (a), phase angle θ (b), total conductivity σ_T, and Argand diagram of the real part of impedance Z' vs. imaginary part of impedance Z''.

Conclusions

In this work, the modification of MFI zeolite with iron was done using the electrochemical route. As a result, it was observed that the zeolite, after the modification, keeps its original crystalline structure, but a variation in the band gap is observed. Such an effect generates a variation in the electrical properties of the zeolite, which is observed as a decrement in the reactance of the zeolite.

References

1. Database of Zeolite Structures: http://www.izastructure.org/databases (accessed on August 31th, 2021).

2. Heinrich, F.; Schmidt, C.; Löffler, E.; Grünert, W. *Catal. Comm*. **2001**, 2(10), 317-321.

Efecto del pH sobre la estabilidad termodinámica de los complejos de inclusión de timol y carvacrol en β-ciclodextrina

Rodríguez-Laguna, Norma [(1)*]; Hipólito-Nájera, Adrián Ricardo [(1)]; Gómez-Balderas, Rodolfo [(1)]; Moya-Hernández, Rosario [(1)]

[(1)] Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.
Email: normarola@cuautitlan.unam.mx

Abstract: Se determinan los valores de pK_a para los terpenos timol y carvacrol libres, HTim y HCar respectivamente; así como los valores de pK_a' para los complejos de timol y carvacrol en β-ciclodextrina, HTim–βCD y HCar–βCD. Este estudio se realiza en disolución acuosa a 298.15 K mediante espectrofotometría UV-Vis. Para pH 7.0, 8.0, 10.1 y 11.5, los log $\beta_{Ter'}$ se obtienen mediante calorimetría de titulación isotérmica (ITC). Además, se aplicaca el método de Higuchi y Connors para evaluar el aumento de la solubilidad de terpenos neutros como resultado de la inclusión en βCD.

***Keywords*:** Timol, carvacrol, β-ciclodextrina, pK_a, complejos de inclusión.

Introducción

Los terpenos timol (2-isopropil-5-metilfenol) y carvacrol (5-isopropil-2-metilfenol) son isómeros fenólicos de naturaleza hidrófoba (Figura 1a y 1b); son poco solubles en agua[1] y son los responsables de darle el sabor y olor característico al orégano. Las ciclodextrinas (CDs) presentan una cavidad interna hidrofóbica y una parte externa de carácter hidrofílico, un ejemplo de las CDs es la β-ciclodextrina (Figura 1c)[2].

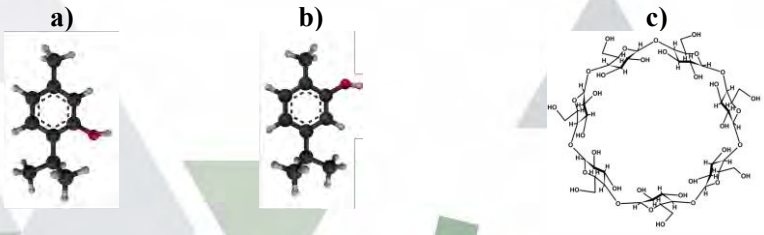


Figura 1. Estructuras químicas de a) timol (HTim), b) carvacrol (HCar) y c) β-ciclodextrina (βCD).

En este trabajo, se determinan las constantes de acidez de timol y carvacrol libres (pK_a) y complejados con βCD (pK_a') a pH de 7.0 por UV-Visible. Las constantes de inclusión ($\beta_{Ter'}$) se determinan a pH 7.0, 8.0, 10.1 y 11.5 por ITC. Y finalmente, se estudia el aumento de la solubilidad del timol y del carvacrol a pH 7.0, a medida que aumenta la concentración de βCD.

Metodología

Experimentación UV-Vis

Para determinar el pK_a, se preparó en una solución básica y se valoró con una solución ácida del terpeno correspondiente ([timol]= 0.25 mM y [carvacrol]= 0.35 mM). Para conocer el pK_a' de los complejos terpeno–βCD se prepararon soluciones del complejo en medio básico y se titularon con

soluciones del complejo en medio ácido ([timol]= 0.25 mM, [carvacrol]= 0.38 mM y [βCD]= 10 mM). Se usó SQUAD[9] para refinar la constante de equilibrio correspondiente.

Calorimetría de Titulación Isotérmica

Se aplicó la técnica de ITC para determinar la constante de estabilidad, $\beta_{Ter'}$, de los complejos de inclusión de timol y carvacrol en βCD a 298.15 K a valores de pH de 7.0, 8.0, 10.1 y 11.5. La solución de cada terpeno a 1 mM se colocó en las celdas de reacción y de referencia, y en la jeringa se colocó la disolución de βCD 10 mM. Los datos experimentales se ajustaron utilizando PEAQ-ITC.

Solubilidad de timol y carvacrol en βCD

Para evaluar el efecto de βCD a pH 7.0 sobre el aumento de la solubilidad del timol y carvacrol, se preparó, para cada terpeno, un conjunto de 7 sistemas que contenían βCD en concentraciones que variaban de 0 a 6 mM. Se añadió un exceso de cada terpeno a cada conjunto de 7 sistemas: 0.15 mmol (14.76 mM) de timol y 0.32 mmol (31.84 mM) de carvacrol. Los sistemas se agitaron durante 96 h, se filtraron; y la cuantificación del aumento de la solubilidad de cada terpeno en presencia de βCD, se realizó utilizando curvas de calibración por UV-Vis.

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra que los valores de pK_a y pK_a' de los terpenos libres (HTer) y complejados con βCD (HTer–βCD), respectivamente; siendo los valores de los pK_a' > pK_a. HTer representa las formas protonadas de timol y carvacrol.

Tabla 1. Resultados obtenidos por SQUAD para el refinamiento de pK_a de HTer y de pK_a' de los complejos de inclusión HTer–βCD.

	pK_a o $pK_a'(\pm \sigma_{constante})$	σ_{datos}	U
HTim ⇄ Tim^- + H^+	10.693 ± 0.001	$5.938x10^{-3}$	$3.720x10^{-2}$
HTim–βCD ⇄ Tim–$βCD^-$ + H^+	11.454 ± 0.003	$9.659x10^{-3}$	$6.428x10^{-2}$
HCar ⇄ Car^- + H^+	10.563 ± 0.001	$5.394x10^{-3}$	$3.070x10^{-2}$
HCar–βCD ⇄ Car–$βCD^-$ + H^+	10.723 ± 0.003	$1.611x10^{-2}$	$1.948x10^{-1}$

Para calcular las constantes de estabilidad (log $\beta_{Ter'}$) de los complejos de inclusión HTer–βCD a valores de pH de 7.0, 8.0, 10.1 y 11.5, se obtuvieron los termogramas y las curvas de enlace de las valoraciones del HTer con βCD. La Figura 2a muestra los parámetros termodinámicos obtenidos utilizando MicroCal PEAQ-ITC, y la Figura 2b muestra las curvas de $\beta_{Ter'}$ en función del pH. Se observa que al aumentar el pH, la constante de estabilidad es menor. La Figura 3 muestra el

diagrama de solubilidad de fases, en donde se logra aumentar la solubilidad en un 66 % para timol y un 60 % para carvacrol.

a)

	Parameter	HThy + βCD ⇄ HThy–βCD	HCar + βCD ⇄ HCar–βCD
ITC		Adding βCD to HTer	
pH 7.0	ΔH	−14.30 ± 0.06	−13.50 ± 0.17
	−TΔS	−3.80 ± 0.07	−5.40 ± 0.20
	ΔG	−18.06 ± 0.03	−18.86 ± 0.10
	log $\beta_{Ter'}$	3.164 ± 0.005	3.305 ± 0.017
	χ^2	5.10×10^{-4}	5.00×10^{-3}
pH 8.0	ΔH	−14.00 ± 0.10	−13.70 ± 0.13
	−TΔS	−4.10 ± 0.11	−5.10 ± 0.15
	ΔG	−18.08 ± 0.04	−18.75 ± 0.07
	log $\beta_{Ter'}$	3.168 ± 0.008	3.286 ± 0.012
	χ^2	1.20×10^{-3}	2.70×10^{-3}
pH 10.1	ΔH	−7.59 ± 0.15	−9.20 ± 0.05
	−TΔS	−10.11± 0.20	−9.60± 0.06
	ΔG	−17.68 ± 0.12	−18.80 ± 0.04
	log $\beta_{Ter'}$	3.098 ± 0.022	3.294 ± 0.007
	χ^2	2.00×10^{-3}	3.80×10^{-4}
pH 11.5	ΔH	−3.05 ± 0.31	−5.93 ± 0.07
	−TΔS	−12.15± 0.52	−12.07± 0.11
	ΔG	−15.14 ± 0.42	−17.97 ± 0.08
	log $\beta_{Ter'}$	2.652 ± 0.073	3.148 ± 0.014
	χ^2	1.70×10^{-3}	5.70×10^{-4}

b)

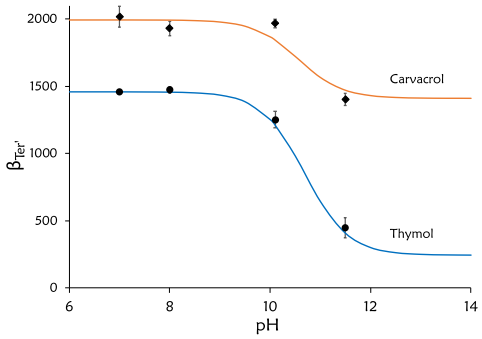


Figura 2. a) Parámetros termodinámicos en kJ mol^{-1} y χ^2 obtenido por PEAQ-ITC, b) $\beta_{Ter'}$ en función del pH para la complejación de HTer en βCD.

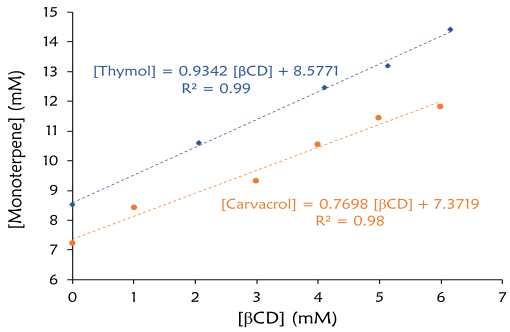


Figura 3. Diagrama de solubilidad de fases de HTer en función de la concentración de βCD a pH 7.0.

Conclusiones

Fue posible determinar las constantes de acidez de los terpenos libres y complejados con βCD, encontrándose que $pK_a' > pK_a$. Las constantes de inclusión se lograron determinar a pH 7.0, 8.0, 10.1 y 11.5 por ITC, determinándose que, a mayor pH, la $\beta_{Ter'}$ disminuye. Con el conjunto de sistemas preparados de βCD con cada terpeno, se logró aumentar la solubilidad un 66 % para timol y un 60 % para carvacrol.

Referencias

1. Kfoury, M.; Landy, D.; Ruellan, S.; Auezova, L.; Greige-Gerges, H.; Fourmentin, S. *Beilstein J. Org. Chem*. **2016**, *12*, 29–42.

2. Kurkov, S.; Loftsson, T. *Intern. J. Pharm*. **2013**, *453*(1), 167–180.

NANOSTRUCTURED HYBRID BIOMEDICAL MATERIALS BASED ON ZEOLITES

Petranovskii, Vitalii [(1)*]; Fuentes-Moyado, Sergio [(1)]; Sánchez-López, Perla [(1)]; Yocupicio-Gaxiola, Rosario Isidro [(1,2)]; Murrieta-Rico, Fabian N. [(1,3)]; Antúnez-García, Joel [(1)]; Hernández-Espinosa, Miguel Angel [(4)];

[(1)] *Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Departamento de Nanocatálisis, Ensenada 22860, México. Email: vitalii@cnyn.unam.mx*

[(2)] *Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Ensenada 22860, México*

[(3)] *Universidad Politécnica de Baja California (Ingeniería Mecatrónica), Mexicali 21376, México.*

[(4)] *Departamento de Investigación en Zeolitas y Posgrado de Agroecosistemas, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla 72570, México*

Abstract: Zeolites are interesting and important raw materials for use in many applications; they are adsorbents, ion exchangers, catalysts, etc. One of the newest and interesting directions is their use in medicine. From a traditional point of view, zeolites are aluminosilicate oxides with a nanoporous structure. The availability of natural minerals and well-developed methods of synthesizing their analogs, as well as methods of modifying both natural and synthetic zeolites, make it possible to obtain various substances with desired properties and adapted to specific purposes. This article will discuss a wide range of existing as well as potential biomedical applications of such materials. These modifications are achieved through controlled changes in the chemical composition of the zeolite samples.

***Keywords*:** Zeolites, nanomaterials, biomedical applications,

Introduction

Nanostructured hybrid materials based on zeolites can find applications in various areas of innovation, especially in the pharmaceutical field. Zeolites have a set of structural and chemical properties, such as a definite porous structure with controlled morphology of voids, ion exchange and adsorption properties, which allow them to be actively used. Zeolites are complex adsorption systems, since, in addition to micropores, they can also have mesopores and macropores. An analysis of the literature [1] on the effects that various already existing medical materials based on zeolites have on the health and homeostasis of the body, that is, on the ability to dynamically maintain the constancy of its internal healthy state, allows us to identify several possible directions for their further progress, such as the development of drugs for the treatment of certain diseases, and creation of disinfectant materials that remove a wide range of pathogens.

Results and discussion

Pathogens continue to acquire resistance against existing antibiotics at an alarming rate; this phenomenon is causing growing concern. In recent years, there have been reports that nanoparticles are a promising alternative to antibacterial agents, and are active in some biomedical applications.

The reports on the antibacterial activity of nanomaterials are based on the observed interactions between nanoparticles and bacteria, including cellular uptake and aggregation of nanoparticles, which leads to membrane damage and, accordingly, the destruction of microorganisms. In particular, metal nanoparticles (such as silver, gold, copper, etc.) on supports are reliable and environmentally friendly nanomaterials with favorable physicochemical characteristics and a significant level of antibacterial activity; in addition, there is no risk of developing bacterial resistance, which negates the use of antibiotics [2].

Nanoparticles themselves can be used as potent antimicrobial agents for a variety of medical applications such as nanoparticle dressings, nanoparticle-coated medical devices, nanogels, etc. Of the many different approaches to overcoming antimicrobial resistance, the use of nanoparticles on carriers should be noted. Due to their porous structure, zeolites can transport atoms or molecules from their crystals to the environment and vice versa. It has been observed that zeolites containing metal ions are materials with rather interesting antibacterial properties, since they inhibit the growth of bacteria and fungi. An interesting example of the creation of a new hybrid biomedical material for the treatment of diabetic foot, based on the synergy between a zeolite carrier, an extract of a medicinal plant *Tournefortia hirsutissima L.*, and Ag nanoparticles was demonstrated in works [3,4].

Cloth masks made from natural or synthetic materials are widely used by healthcare professionals. Recently, they have become widespread to contain and prevent the spread of the virus that causes COVID-19 through the air. Such disposable masks, which are currently used, create significant environmental pollution, in addition, after their use, infectious biological material (bacteria and viruses) filtered on them does not inactivate, and when discarded, they pollute the environment, creating reservoirs for pathogens in landfills. It is well known that the resistance of viruses to physicochemical agents increases when viruses are contained in certain materials, such as saliva or mucous secretions.

A project is under development that proposes the creation of active reusable masks containing biocidal nanomaterials that not only retain, but also immediately deactivate filtered viruses and bacteria. These masks can purify the air that is breathed through them, retaining and destroying any biological material of a specific causative pathogens (such as bacteria, fungi or viruses) stuck in the fibers containing active particles of nanomaterials. Indeed, it is possible to offer a very wide range of substances, starting with Ag and ZnO nanoparticles known for centuries, and planning to use modern sophisticated multicomponent semiconductors, assuming that combined photocatalytic activation of semiconductor biocidal materials will occur under the influence of sunlight. This

technological development is important not only for the current situation, but also to mitigate the impact of for future sanitary contingencies [5].

Conclusions

Due to their high surface area to volume ratio and unique physicochemical properties, nanomaterials are hopeful antimicrobial agents of a new class. From the results shown above, it can be concluded that nanoparticle-modified zeolite carriers are very promising materials for the development of new microbicidal agents and protective materials such as face masks. Targeted therapy for infectious diseases in the era of antibiotic resistance requires interdisciplinary knowledge and tools in microbiology, biomaterials, physical chemistry, polymers, pharmacology, and nanotechnology.

Acknowledgments

This work was supported by PAPIIT AV100121 Project.

References

1. Pavelic, S. K.; Medica, J. S.; Gumbarevic, D.; Filosevic, A.; Przulj N.; Pavelic K. *Frontiers in Pharmacology* **2018**, 9, Art. ID 1350, 1-15.

2. Vimbela, G. V.; Ngo, S. M.; Fraze, C.; Yang, L.; Stout D. A. *Int. J. Nanomedicine* **2017**, 12, 3941-3965.

3. Hernández, M. A.; Rojas, F.; Portillo, R.; Salgado, M. A.; Petranovskii, V.; Quiroz, K. *J. Nanomater.* **2016,** 2016, Art. ID 1274817, 1-10.

4. Hernández, M. A.; Salgado, M. A.; Portillo, R.; Petranovskii, V.; Hernández, G. I.; Santamaría, D.; Rubio, E. *J. Nanomater*. **2021**, 2021, Art. ID 9959552, 1-11.

5. Yocupicio-Gaxiola, R.; Petranovskii, V.; Sánchez, P.; Antúnez-García, J.; Alonso-Núñez, G.; Galván, D. H.; Murrieta-Rico, F. N. *IEEE Latin America Trans.* **2021**, 19, 1010-1023.

ESTUDIO FISICOQUÍMICO Y BIOQUÍMICO DEL SISTEMA AGUA-PLANTA EN EL CULTIVO HIDROPÓNICO DE LECHUGA (*LACTUCA SATIVA* C.) CON AGUA DE TUBO MORADO

Hernandez-Ovalle Karina[1], Rivera-Martínez Yazmin[1], Oropeza-Guzmán M. Teresita[1*]

[1] *Tecnologico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n,*

Mesa de Otay, Tijuana, B.C. CP 22500, México; karina.hernandez@tectijuana.edu.mx; oropeza1@yahoo.com

Resumen: En esta investigación se evaluó el efecto del agua residual tratada o agua morada en cultivos hidropónicos con lechuga (Lactuca Sativa C.). El sistema hidropónico utilizado fue de tipo EBB and Flow con dos tratamientos: Agua morada (AM) y Agua potable con solución nutritiva (AP), en un diseño experimental al azar con tres replicas, durante 35 días. Los resultados de altura, peso fresco y peso seco de la planta muestran un mejor crecimiento de la planta en el tratamiento con AP, en el índice estomático no tiene una diferencia estadística significativa en ambos tratamientos, mientras que el contenido de clorofila fue mayor en AP. La absorción de los nutrientes fue más lenta y pequeña en el AM concluyendo que es necesario modificar los intervalos de pH o suplementar las aguas residuales con nutrientes.

***Palabras claves*:** **Agua residual, Cultivo, Hidropónico, Nutrientes, Salinidad**

Introducción

En el territorio mexicano las zonas más afectadas por la escasez de agua son las ubicadas en la frontera norte, por ser zonas áridas y semiáridas, esta región se ha forzado a buscar nuevas fuentes de abastecimiento, considerándose a las aguas residuales tratadas una fuente adicional para satisfacer la demanda por este recurso. La Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana, CESPT, en Baja California, cuenta con dos plantas tratadoras de agua residual en esta ciudad y producen agua con calidad de reúso, también denominada agua morada. Esto representa una gran oportunidad para el desarrollo de nuevas investigaciones en tratamientos de aguas residuales y reúso de aguas tratadas. Debido a que es complejo determinar el uso del agua morada para riego porque se desconoce las especies de los principales nutrientes (Nitrógeno, Fósforo y Potasio) y además se tiene la interferencia de la matriz de suelo, se hará uso de nuevas técnicas de cultivos como la hidroponía, que permite evaluar de manera directa los efectos del riego de cultivos con agua recuperada.

Materiales y métodos

El desarrollo experimental de este trabajo se dividió en cuatro etapas, en la primera etapa se llevó a cabo la instalación de los sistemas hidropónicos en el vivero, se determinó el diseño y planificación de la unidad experimental para realizar los análisis. En la segunda etapa se realizó la toma de muestras del agua durante todo el ciclo de cultivo en los sistemas hidropónicos (Agua morada y Agua potable con solución nutritiva) para realizar las mediciones de pH, Conductividad Eléctrica (CE) y Solidos Disueltos Totales (SDT) y la determinación de especies de Nitrógeno, Fosforo y Potasio (NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, K) al inicio y final del ciclo de cultivo, en una tercera etapa se realizó el muestreo aleatorio de tres muestras de plantas por cada tratamiento, para obtener los parámetros de crecimiento (peso fresco, peso seco y altura de la planta), los parámetros bioquímicos (índice estomático y clorofila total), y contenido de Nitrógeno y Fosforo en las plantas de lechuga durante todo el ciclo de cultivo. Para finalizar en la cuarta etapa se realizó un análisis estadístico de todos los datos obtenidos.

Resultados y discusión

En los resultados encontrados con respecto al pH y CE, los intervalos en los que se encontraba el agua morada no eran favorables para la correcta asimilación de los nutrientes contenidos en el agua, sin embargo, con los estudios realizados de SDT en agua morada (AM) indican lo contrario al mostrar una disminución de sales durante todo el ciclo de cultivo, correspondiente a la asimilación de nutrientes por parte de la planta. El contenido de los nutrientes principales en el tratamiento de agua potable y solución nutritiva (AP) fue mayor en comparación con el AM, este resultado también observó en la altura de la planta con el tratamiento de AP durante todo el ciclo del cultivo.

De acuerdo a los resultados obtenidos de peso fresco y peso seco, durante todo el ciclo de cultivo de las plantas de lechuga se demuestra que la planta tuvo un consumo constante de agua aportando más del 50 % del peso total de la planta, en ambos tratamientos se muestra un comportamiento similar, observando que hacia el final del ciclo de cultivo hay un aumento acelerado en el consumo de agua y peso de la planta en ambos tratamientos sin mostrar una diferencia estadística significativa al compararlos.

En este sentido, el aumento del índice estomático durante el ciclo de cultivo parece indicar una respuesta favorable a la transpiración y la intensidad de la respiración de la planta de lechuga en ambos tratamientos, estos parámetros se encuentran directamente relacionados al número y distribución de estomas, además son los órganos de las plantas donde se realiza la fotosíntesis,

influenciando directamente sobre la concentración de clorofila.

El contenido de clorofila total muestra fluctuaciones en ambos tratamientos, que indican que los factores ambientales como calor, lluvia, días nublados y vientos extremos afectan de manera relevante al desarrollo de la planta. Sin embargo, los valores de clorofila total en agua morada también se vieron afectados por una fertilización inadecuada, o desbalance nutricional, llegando afectar la formación de moléculas de clorofila importantes para la fotosíntesis.

El crecimiento de las plantas de lechuga en el AM se vio afectada por la baja concentración de NO_3^- y alta concentración de NH_4^+, algunas plantas evitan esta especie de Nitrógeno debido a su toxicidad y prefieren asimilar el nitrógeno en forma de NO_3^-, por lo tanto, el desarrollo de la planta y la formación de compuestos como proteínas, aminoácidos y clorofila, en el AM fue lento para evitar la acumulación de NH_4^+ en raíces, tallos y hojas.

La especie de fósforo analizada en el AM durante este trabajo fue el PO_4^{3-}, pero su contenido no fue detectable, contrario a esto en los análisis del contenido de fosforo en las plantas se encontraron 4.486 g de P/Kg de planta, indicando que la planta absorbió fósforo en otras especies disponibles.

El fósforo es indispensable al igual que el nitrógeno para el desarrollo general de la planta y de moléculas de clorofila, por lo tanto, su contenido en el agua morada fue una limitante para el desarrollo de las plantas de lechuga y las moléculas de clorofila en este sistema.

Conclusión

Si bien los resultados obtenidos no mostraron el mejor crecimiento general en las plantas de lechuga que se encontraban en agua morada, si se demostró que se puede lograr un mejor desarrollo en las plantas con la adición de nutrientes esenciales al agua morada. Esta conclusión se sustenta en el hecho de que los mecanismos importantes que llevan a cabo la transportación y transformación de los nutrientes, como la fotosíntesis y la transpiración no se vieron afectados.

Referencias

1. Elfanssi, S.; Ouazzani, N.; Mandi, L. Agric. *Water Manage.* **2018**, *202*, 231-240.
2. Carvalho, R. D. S. C.; Bastos, R. G.; Souza, C. F. Agric. *Water Manage*. **2018**, *203*, 311-321.
3. Adrover, M.; Moyà, G.; Vadell, J. J. *Environ. Manage*. **2013**, *127*, 162.

PRODUCTION OF GRAPHENE FLAKES FROM ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF RECOVERED CARBON BARS.

Salazar-Vera, Estefania [(1)]; Calva-Yáñez, Julio César [(2)]; Gochi-Ponce, Yadira [(3)]

(1) *Ingeniería Biomédica, Departamento de Eléctrica y Electrónica, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Tijuana, B.C. 22510, México, estefania.salazar16@tectijuana.edu.mx*

(2) *CONACyT-TecNM/I.T. Tijuana, Centro de graduados e investigación en química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Tijuana, B.C. 22510, México.*

(3) Tecnologico Nacional de México/I.T. Tijuana, 22000, Tijuana, B.C. México

Abstract: Nanomaterials, especially graphene, have a great interest for the new biomedical applications, most of the research results obtain graphene oxide, however the nature of oxygen reduction is unknow and the possibility of present difficulties of taking control for an specific application is greater, this leads us to research and provide a low cost and functional method that allows obtain pure graphene through the electrochemical exfoliation of graphite bars recovered from Zn/C primary cells. The obtained material can then be functionalized in a controlled way for a particular application.

Keywords**:** *Graphene, Electrochemical exfoliation, Ultrasonic exfoliation.*

Introduction

The two-dimensional graphene nanomaterial consist on a single layer of carbon atoms of hexagonal structures with sp^2 hybridization [1], is recognized as having superlative properties, which allows this material to be the basis for potential applications that will be developed and discovered. The electrochemical exfoliation procedure is an alternative for the production of graphene from graphite where a voltage is applied and the electrolyte ions are conducted to intercalate in the graphite electrode and increase the distance between layers and it has the advantage of allowing high performance and low costs[2] Graphene tends to agglomerate irreversibly due to the strong π interactions between the sheets[3], this agglomeration can be redeemed by achieving stable dispersions that do not affect or maintain the properties of the material.

Nowadays, in the production of graphene-type material by traditional methods, it is possible to obtain yields close to 65%, in most cases graphene oxide is obtained[4], where it has not been possible to control the oxidation degree and a chemical reduction is necessary for some specific applications. In this work, an alternative is presented for the graphene production from the combination of electrochemical/ultrasonic exfoliation to obtain stable graphene dispersions, which can be used directly in a particular application.

Results and discussion

The electrochemical cell shown in Fig. 1 supplies the current to the electrolyte and produces the ions that allow exfoliation to be carried out, throughout the experiments for 5V regardless of the time less material is produced than 10 V. In Table 1 it is highlighted that the higher the voltage, the higher the performance obtained and the amount of energy consumed is lower with polarizations of 5 min.

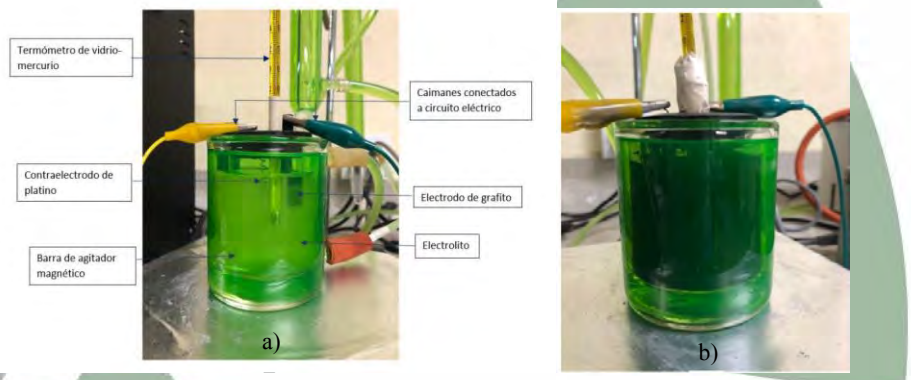


Figure 1. a) Electrochemic cell b) Exfolied graphite in cell

Table 1. Energy consumed and mass produced of graphene flakes

Experimento	P_{cons} (Wh/g)	$Masa_{total}$ (g)
5V 5m	44.715	0.369
5V 10m	79.928	0.169
5V 15m	47.639	0.233
7.5V 5m	68.153	0.726
7.5V 10m	73.04	0.536
7.5V 15m	77.66	0.698
10V 5m	81.77	1.284
10V 10m	87.26	0.997
10V 15m	97.035	1.484

From Raman spectroscopy it is shown that the optimal conditions to have less structural defects is 10V 5 min since for the 5 min polarizations in all the electrolyte variables the I_D/I_G ratio is lower, the relationship between the D band and the G band depends more of the initial graphite bar quality than the variables for electrochemical peel. The pulverized graphite bar and the exfoliated material were analyzed at 10 V 5 min washed with HCl and IPA and from the BET analysis it is determined that the surface area of the powder obtained from the graphite bar is only 2.2 cm3 g-1 while after exfoliating, the surface area increases almost 10 times, which confirms that the formation of H_2 molecules inside the graphite bar is effectively exfoliating clusters of graphene sheets and the average pore diameter obtained for the materials. confirm the presence of ultra-microporosity.

Table 2. surface area and average width pore size for analized materials

Muestra	Área superficial (m^2 g^{-1})	Diámetro de poro promedio (nm)
Polvo de grafito	2.267	2.07
10V 5 min HCl	22.05	1.89

Materials and methods

An analysis of a matrix of experiments proposed to carry out electrochemical exfoliation of graphene from recovered graphite bars of Zn/C batteries, different variants of electrolyte made up of acids such as: H_2SO_4 and H_3PO_4 with bases such as KOH and NaOH to obtain the graphene nanomaterial characterized by Raman spectroscopy and BET to know the level of purity of the graphene and the physicochemical properties that it presents. Ultrasonic dispersion with DMSO, DMF e IPA were used to determine the stability of graphene in the medium based on the characterizations of AFM.

Conclusions

The optimal condition is graphite electrochemically exfoliated at 10 V 5 min washed with HCl and IPA, to obtain greater purity and surface area, the effect of hydroxides in the electrolyte is positive due to these buffer the charge transport in the reaction making the process more stable and avoiding the generation of short circuits in the cell, the mass result is not affected by the reuse of the electrolyte, however, it is necessary to add hydroxide every n times the electrolyte is reused. Graphene dispersions are more stable in DMSO for long periods of time avoiding precipitation and agglomeration of the sheets.

References

1. Graphenano nanotechnologies. El grafeno: propiedades y aplicaciones. **2017**
2. Achee, T. C., Sun, W., Hope, J. T., Quitzau, S. G., Sweeney, C. B., Shah, S. A., Habib, T. y Green, M. J. High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation. Scientific Reports, **2018**, 8, 14525.
3. Bou, S.R., Fonfría, J.C.J. y Ferrando, C.S. Estudio de dispersión de nanopartículas de grafeno en agua, **2016,** [Trabajo final de máster, Universitat Jaume I].
4. Hansora, D. P., y Mishra, S. (2017). Graphene Nanomaterials: Fabrication, Properties and Applications, Taylor & Francis Group. **2016**, 1, pp. 2-13

IN SITU DOPING OF PEDOT:PSS AND ITS EFFECT AS HTM IN HYBRID PEROVSKITE SOLAR CELLS

Calva-Yáñez, Julio César [(1)*]; Solís de la Fuente, Mauricio [(2)]; Rincón-González, Marina E.[(3)]

[(1)]CONACyT-TecNM/I.T. Tijuana, Centro de graduados e investigación en química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Tijuana, B.C. 22510, México, jccalva@conacyt.mx
[(2)]Thermal and Electrical Systems Laboratory, Universitat Jaume I, Edificio de investigacion 1, Av. de Vicent Sos Bayant, S/N, Castelló de la Plana, 12006,España
[(3)] Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autonoma de México, Privada xochicalco S/N, Temixco, Mor. 62580, México.

Abstract: The consolidation of renewable energies leads us to the search for more efficient and economical materials for the consolidation of new technologies for the generation of electrical energy based on solar radiation, the perovskite hybrid cells are now a promissing alternative that can compete in efficiency against traditional monocrystalline silicon, however, the materials are still expensive and the processing complicated, in this work a low-cost alternative for the replacement of the HTM in this type of devices is presented.

Keywords**:** *Hybrid perovskite solar cells, hole transport material, cation doping PEDOT:PSS*

Introduction

In recent years, solar cells based on organometallic perovskites have emerged as a viable alternative to complete against traditional monolithic crystalline silicon solar cells for fotovoltaic electricity generation. To manufacture this type of devices, inorganic wide band gap semiconductors[1] or fulerene based organic conducting polymers[2] are used as electron transport layers due their chemical stability and energetic positioning. The generation of charge carriers by the adsorption of solar radiation occurs in organometallic perovskite, where $(MAI)PbI_3$ continues to be the most efficient material. The hole transport layer that completes the heterojuntion still continues being a turning point, expensive organic polymers [3], low cost inorganic semiconductors [4] or mixtures of both are explored in order to obtain an efficient and low cost material. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) is a mxiture of two ionomers, where part of the sulfonyl groups on PSS are deprotonated and carry a negative charge, while PEDOT based on polythiophene carries positive charges, is the most successful conducting polymer due to its solution processability, high transparency and excellent thermal stability. However, it has the problem of low conductivity. Recently it has been reported the increase of the conductivity of PEDOT:PSS thin films up to two orders of magnitude through the treatment with aqueous solutions of cations such as Li^+, Na^+, Cu^{2+}, In^{3+} and others[5], since this implies a subsequent treatment on a

material which is extremely sensitive to humidity like perovskite, in this work we explore the possbility to directly incorporanting the metallic cation in the aquous solution of PEDOT:PSS and evaluating the effect of its softness on the fill factor of hybid perovskite solar cells.

Results and discussion

The effect of the presence of the Li^{+} and Cu^{2+} cations was determined by analyzing the morphology of the PEDOT: PSS films deposited on glass. Where the presence of a small amount of agglomerates in the film of the undoped material is observed, the amount of them increases when the doping cation is Li^{+}, while, when the doping cation is Cu^{2+} an increase in size of the agglomerates is observed, the roughness (Sa) of the films is also affected by the removal of PSS from the structure and the presence of agglomerations, changing from 1.6 nm to 4.2 and 4.8 nm for Li^{+} and Cu^{2+} treated solutions. This is due to the greater affinity of PSS for Cu^{2+} cation, which promotes the formation of aggregates, leaving a greater amount of PEDOT exposed, consequently increasing the conductivity of the thin films. The reduction in PSS content is confirmed by Raman characterization, where an increase in the signals close 1450 and 1250 cm^{-1} corresponding to symmetrical $C_\alpha = C_\beta$ stretch-ring and $C_\alpha = C_{\alpha'}$ inter-ring streching vibrations of PEDOT is observed.

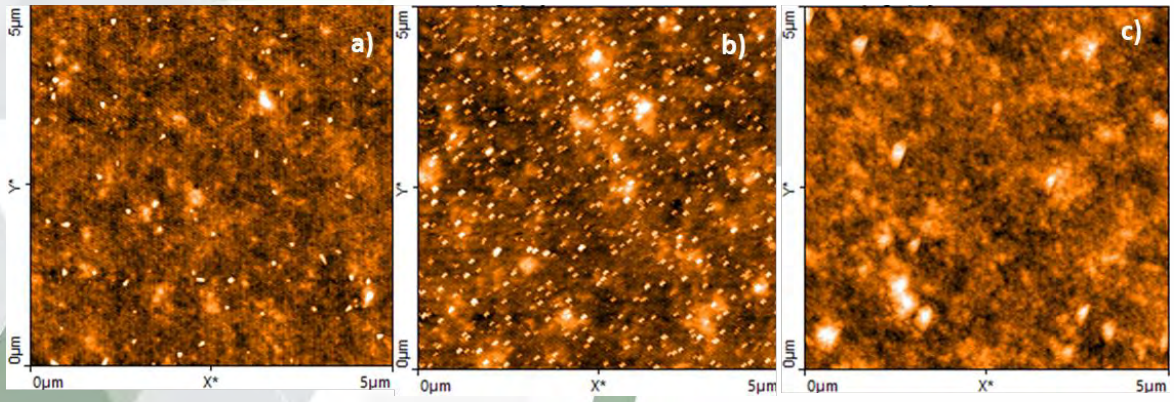


Figure 1. AFM images of a), PEDOT:PSS, b) PEDOT:PSS:LiF, c) PEDOT:PSS:$CuCl_2$

To analyze the effect of the increase in conductivity in the HTM thin films and the presence of the agglomerates in the performance of hybrid perovskite solar cells, thin films of (MAI) PbI_3 and PCBM were deposited in sequence to complete the heterojunction for the solar cell and then characterized by J-V curve. Its observed that the cells where undoped PEDOT:PSS was used as a hole transport material, have the highest series and the lowest shunt resistances, while the cell made with the film with higher conductivity showed an improvement in both parameters. However, the

series resistance was still high, this is due to that the recombination processes are in competition with the improved hole transport. In the case where the PEDOT:PSS was treated with Li^+, the best values of series and shunt resistances are observed, although the improvement in conductivity was not as high as in Cu^{2+}, the presence of F^- anion seems to have a mayor passivating effect on PEDOT than Cl^-, which greatly reduces recombination processes.

Table 1. Electrical characteristics of fabricated hybrid solar cells

Sample	Jsc (mA cm^{-2})	Voc (V)	FF	η (%)
PEDOT:PSS	19.2	0.950	0.55	10.0
P-$CuCl_2$	18.8	0.935	0.67	11.8
P-LiF	18.9	0.945	0.79	14.2

Materials and methods

Sufficient quantity of salt ($CuCl_2$ of LiF) was added to the PEDOT:PSS aqueous solution to reach a 1:0.05 polymer:cation ratio. For a first characterization thin flims were deposited by spin coating at 3500 rpm on clean corning glass and characterized by AFM, UV-vis, photoresistivity and raman spectroscopy, the solar cells were manufactured on ITO in inverse configuration PEDOT:PSS/(MAI)PbI_3/PCBM by spin coating, using selective aluminum contacts and characterized by J-V curve.

Conclusions

The nature of the cation and anion present in the aqueous solution of PEDOT:PSS have a significant effect on the morphology, conductivity and transport properties of the hole transporting thin films, while the softness of the cation generates the formation of larger agglomerates and an increase in the conductivity of the film, the hardness of the anion induces a passivating effect in the PEDOT chains, which reduces the recombination processes and improves the values of series and shunt resistance.

References

1. Shin, S.S.; Lee, S.J.; Seok, S.I. APL Materials **2019**, 7, 022401.
2. Solis de la Fuente, M.; Kaur, S.; Hu, Q.; Barnard, E.; Duenas, P.; Kusoglu, A. Russell, T.P. Urban J.J.; Prasher, R. ACS Energy Letters, **2019**, 5, 109-116.
3. Chin, H.T.; Rusli, D.; Eng, L.L.; Chi, Ch.Y.; Mohd, A. I., Noraskin, A. L.; Kamaruzzaman, S.; Mohd, A.M.T. J. Mater. Chem. A. **2016**, 4, 15788-15822.
4. Singh, R.; Singh, P.K.; Bhattacharya, B.; Rhee, H.W. APL Mater Today, **2019**, 14, 175-200
5. Yijie, X.; Jianyong, O.; Organic Electronics **2010**, 11, 1129-1135.

Study of the morphology of nano-objects obtained from PHEA-*b*-PCAE block copolymers by polymerization-induced self-assembly (PISA) in dispersion via RAFT

Hermosillo-Ochoa, Eduardo [(1)]; Cortez-Lemus, Norma A. [(1)]*; Reynoso-Soto, Edgar A. [(1)]; Rivero-Espejel, Ignacio A. [(1)]; Ramírez-Jiménez, Alejandro [(2)]

[(1)]Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A. P. 1166. Tijuana C.P. 22000, B. C., México Email: ncortez@tectijuana.mx

[(2)]CONACyT-Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, Tijuana, B.C. C.P. 22000, México

Abstract: In this work, nano-objects with different morphologies were obtained from PHEA-*b*-PCAE by polymerization-induced by self-assembly in dispersion via RAFT. This research focused on studying changes in morphologies by modifying polymerization conditions, including percentage of total solids, co-solvent ratio, and hydrophilic (PHEA) and hydrophobic (PCAE) chain length.

Keywords: Self-assembly, PISA polymerization, RAFT, Cholic acid, Vesicles.

Introduction

At present, the generation of biocompatible nano-objects its important in medical area. Conventional routes for obtaining nano-objects are from amphiphilic block copolymers. However, these techniques usually generate nano-objects with spherical morphologies, being difficult to obtain high order morphologies. In the last decade, attention has been focused on the development of an alternative route to produce nano-objects from block copolymers known as polymerization-induced self-assembly (PISA). This technique facilitates to modulate the packaging parameter (P) to generate nano-objects with different morphologies.[1] The use of monomers from natural sources is of interest to generate biocompatible polymeric structures. Cholic acid is a derivative of bile acids, these are essential in the digestion and adsorption of vitamins in the small intestine.[2]

This project is focused on studying of changes in morphologies nano-objects affected by varying polymerization conditions. In addition, this polymeric system contains a segment rich in a monomer derived from cholic acid to generate a biocompatible character in nano-objects.

Results and discussion

In PISA polymerization, the use of a homopolymer soluble in the reaction medium is essential. This homopolymer was synthesized from 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), AIBN initiator and a RAFT agent (trithiocarbonate type from PEG of 750 g/mol reported by Castro-Hernandez[3]) dissolved in

DMF. PHEA homopolymers synthesized were acetylated with acetic anhydride for characterization by GPC and ^{1}H-NMR.

The solvophilic homopolymer (PHEA) was used for growth of a second block polymer from 2-(acryloyloxy)ethyl cholate (CAE, synthesized according to reported by Castro-Hernandez[3]), this is a amphiphilic molecule where its hydrophobicity predominates. The CAE segment in growing within PHEA chains begins to insolubilize PCAE block inducing a self-assembly to generate nano-objects with different morphologies. The above is outlined in Figure 1.

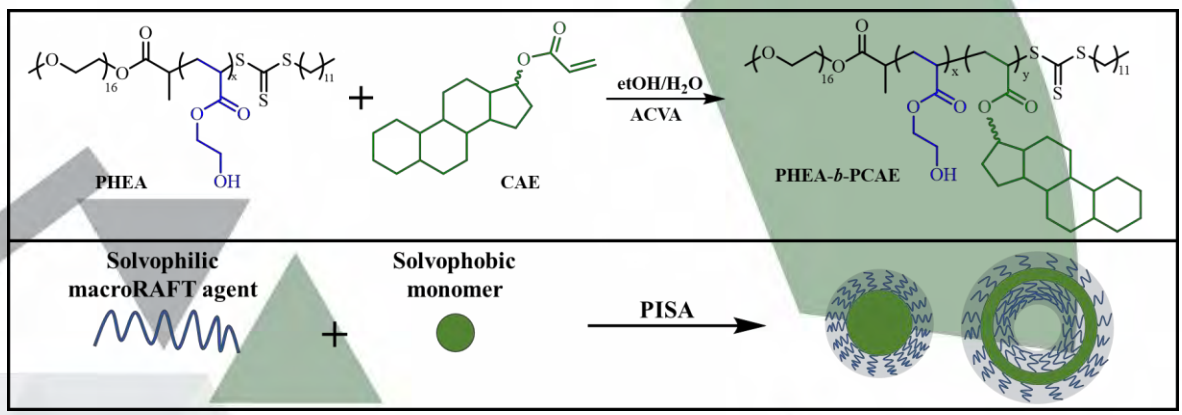


Figure 1. Scheme of PISA polymerization for CAE extension in PHEA chains.

A series of PHEA-*b*-PCAE block copolymers were synthesized by PISA polymerization in dispersion varying macroRAFT agent (PHEA), degree of polymerization of CAE, percentage of total solids and ratio of co-solvent (ethanol:water). An example is the synthesis of $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{25}$ block copolymer, $PHEA_{27}$ (18 mg, 0.003 mmol), CAE (100 mg, 0.200 mmol) and ACVA initiator (0.4 mg, 0.0014 mmol) were dissolved in 0.4 mL of ethanol. Subsequently, 0.5 mL of distilled water was added dropwise. The reaction was deoxygenated, and polymerization was allowed to proceed at 70 °C for 4 hours. The result was a stable litmus dispersion. Copolymers synthesized were acetylated for characterization by GPC and ^{1}H-NMR.

Figure 2.a shows THF chromatogram where the curves of $PHEA_{27}$ (M_n:5,400 g/mol and *Đ*:1.14) homopolymer, $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{25}$ (M_n:21,300 g/mol and *Đ*:1.50) and $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{70}$ (M_n:49,700 g/mol and *Đ*:1.12) block copolymers confirm a uniform growth of CAE. PHEA-*b*-PCAE block copolymers were characterized by FE-SEM to analyze its morphology. Figure 2.b

shows micrographs of $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{25}$ (ethanol:water 0.4:0.5, 12% total solids) and $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{70}$ (ethanol:water 0.7:0.8, 7% total solids) block copolymers where it is clearly reflected that varying the PISA polymerization conditions affects nano-objects morphology. Vesicles were formed from $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{25}$ block copolymer with a diameter of 162 ± 13 nm and a thickness membrane of 47 ± 14 nm Instead, solid spherical morphologies were formed from $PHEA_{27}$-*b*-$PCAE_{70}$ with a diameter of 130 ± 34 nm.

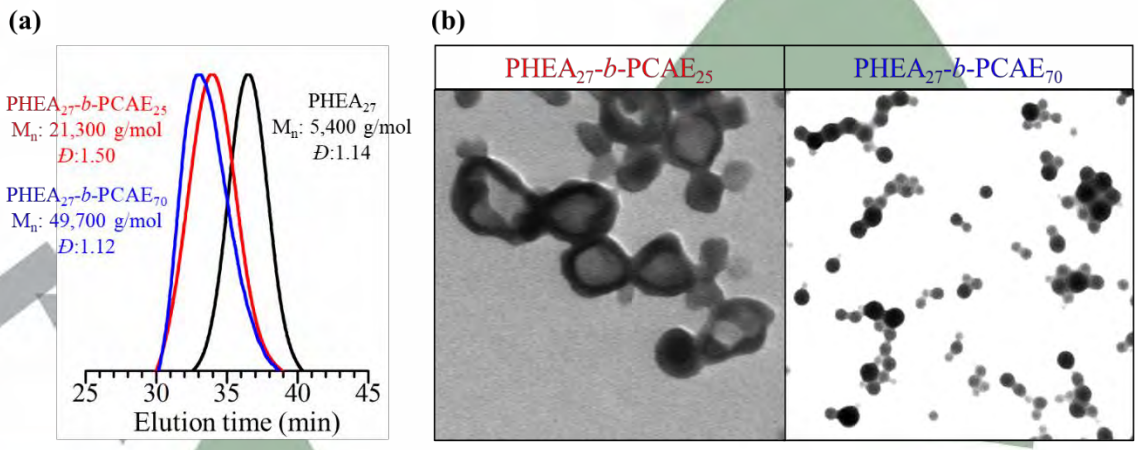


Figure 2. Chromatogram (a) and FE-SEM micrographs (b) of PHEA-*b*-PCAE block copolymers.

Materials and methods

Distilled water (Sparkletts), ethanol (Fermont), tetrahydrofuran (THF, J. T. Baker), *N,N*-dimethylformamide (DMF, Sigma Aldrich), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Sigma Aldrich), AIBN (Sigma Aldrich), ACVA (Sigma Aldrich), acetic anhydride (Alfa Aesar), pyridine (Sigma Aldrich).

Conclusions

Nano-objects morphologies from PHEA-*b*-PCAE block copolymers synthesized by PISA polymerization in dispersion via RAFT are directly affected by polymerization conditions, including percentage of total solids, co-solvent ratio and hydrophilic (PHEA) and hydrophobic (PCAE) chain length.

References

1. D'Agosto, F.; Rieger, J.; Lansalot, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8368.
2. Tamminen, J.; Kolehmaineu, E. *Molecules* **2001**, *6*, 21–46.
3. Castro-Hernández, A.; Cortez-Lemus, N. A. *Polymers* **2019**, *11*, 1859.

(SÍNTESIS DE CHALCONAS NITRADAS Y ESTUDIO COMPARATIVO DE SU EVALUACIÓN PREELIMINAR DE ACTIVIDAD ANTIINFLAMATORIA)

Alam Yair Hidalgo de los Santos [(1)]; Abraham Gómez Rivera [(1)*]; Carlos Ernesto Lobato García[(1)] ; Nancy Romero Ceronio[(1)]

1 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas. Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez km 1, Estado de Tabasco, A.P. 24, C.P. 86690. Tel (+52) (914) 3360928, e-mail: alam.yair.hidalgo@gmail.com

Resumen: En este trabajo se describe la síntesis de una serie de isómeros de dinitrochalconas 1a-e. Las chalconas se sintetizaron a través de la condensación de Claisen-Schmidt con buenos rendimientos de reacción y fueron caracterizadas por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN 1H). También se realizó un estudio del impacto de la posición del grupo nitro a través de la evaluación antiinflamatoria del compuesto 1b comparados con los compuestos 2-4 mediante el modelo de edema de oreja de ratón inducido por TPA. Los resultados obtenidos muestran que el compuesto 2 y 1b fueron los que tuvieron mayor porcentaje de inhibición.

Palabras claves: Chalconas, grupo nitro, actividad antiinflamatoria.

Introducticción

La actividad antiinflamatoria de las chalconas sigue siendo una línea de investigación de interés, debido a los resultados positivos que ha mostrado [1]. En especial las sustituidas con el grupo nitro presentan actividad antiinflamatoria [4-5]. Por lo anterior presenta la síntesis de 5 dinitrochalconas (**1a-e**). También se presenta un estudio comparativo de la evaluación antiinflamatoria de 1b con los compuestos **2-4** (Figura 1), las cuales fueron evaluadas mediante el modelo de edema de oreja de ratón inducido por (TPA, por sus siglas en inglés).

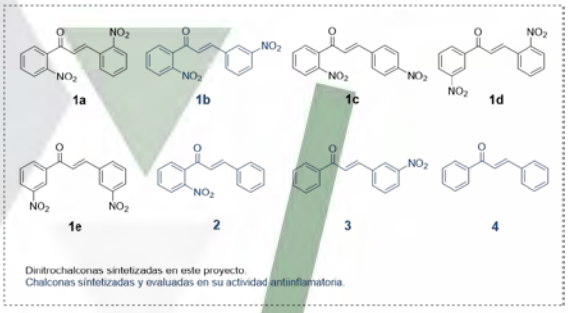


Figura 1. Esquema general de chalconas sintetizadas y evaluadas por su actividad antiinflamatoria.

Resultados y discusión de resultados

Síntesis de compuestos

La síntesis de los compuestos se llevó acabo en las siguientes condiciones (Tabla1)

Tabla 1. Resultados de la síntesis de dinitrochalconas 1a-e.

Exp	Producto	Tipo de activación	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Base (Eq)	Rendimiento (%)	P.f (%)
1	**1a**	Agitación	120	0	NaOH (1)	42	144
2	**1b**	Agitación	120	0	NaOH (0.5)	90	195
3	**1c**	Agitación	120	0	NaOH (0.5)	81	175-178
4	**1d**	Agitación	120	0	NaOH (1)	52	160
5	**1e**	Ultrasonido	30	60	Na_2CO_3 (0.4)	85	216

La síntesis de se llevó a cabo mediante la condensación de Claisen-Schimitt, tres isómeros provenientes de la 2-nitroacetofenona **1a-c** y dos provenientes de la 3-nitroacetofenona **1d-e**.

Evaluación de la actividad antiinflamatoria

Los resultados del ensayo mostraron que la administración de cada uno de los productos produjo un efecto de inhibición determinado sobre la inflamación sobre la oreja del ratón. Los resultados se encuentran en la figura 2.

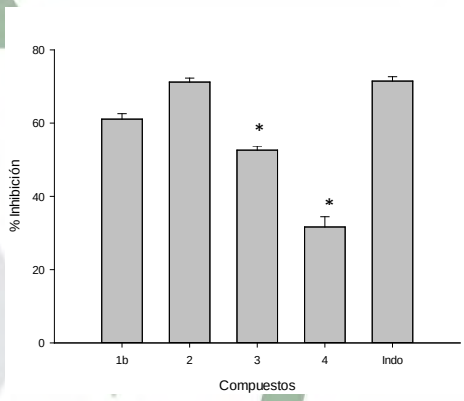


Figura 2. Gráfica de la actividad antiinflamatoria de chalconas, todas ellas fueron evaluadas a una dosis de 1mg/oreja de ratón. Los valores se reportan como promedio ± sem. n=4. ANOVA, Tukey * *p<0.05* **Indo**. 1b =, 2 =, 3 =, 4 =, Indo = Indometacina.

El análisis estadístico mostró que, comparados con el fármaco de referencia, los compuestos **1b** y **2** no tuvieron diferencia significativa.

El compuesto **4** (chalcona sin sustituyentes), mostró un porcentaje de inhibición del 31.65 ± 2.8% el cual es muy bajo hablando de la actividad biológica, mientras que para el compuesto **2** (con un grupo *nitro* en el anillo A en posición *orto*) el porcentaje fue de 71.16 ± 1.1%, aquí se observa que tuvo un aumento significativo del porcentaje de inhibición debido a la presencia del grupo *nitro* en

esta posición, el compuesto **3** (con un grupo *nitro* en el anillo B en posición *meta*) tuvo un porcentaje del 52.65 ± 1.1% en donde se observa que hubo una disminución significativa del efecto de inhibición en esta posición en este respectivo anillo comparado con el compuesto **2**, por lo que indica que la posición del grupo *nitro* disminuye la actividad biológica de la chalcona. Con respecto al compuesto 1b, que es la fusión de las posiciones del compuesto **2** y **3**, el porcentaje que se obtuvo fue de 61.08 ± 1.5% se observó que no hubo una disminución significativa. Cabe mencionar que en este isómero se esperaba el aumento del porcentaje de inhibición, ya que en estudios previos las posiciones *orto* en anillo A [4] y *meta* en el anillo B [5] mostraron alta actividad de inhibición, por lo que la fusión de este compuesto **1b**, se esperaba un incremento en su actividad antiinflamatoria. El análisis estadístico, empleando la prueba de Tukey mostró que este compuesto **1b** tiene el mismo efecto de inhibición que el fármaco de referencia, por lo tanto, la disminución del porcentaje de inhibición del grupo *nitro* en el anillo B cuando el grupo nitro se encuentra en anillo A no afectó significativamente a la actividad antiinflamatoria de la molécula.

Materiales y Métodos

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina (CCF), utilizando cromatofolios de gel de sílice de la marca Merk 60 con indicador de fluorescencia de 254 nm y espesor de 0.2 mm. Para la determinación del punto de fusión se utilizó el equipo SMP 10, de la marca STUART. Los espectros de RMN de 1H, DEPTQ, se realizaron en un espectrómetro de RMN Bruker AscendTM 600 MHz.

Para el ensayo de edema de oreja de ratón inducido con TPA se emplearon 60 ratones machos de cepa ICR (25-30 g). Los animales se colocaron en cajas de acrílico transparente a temperatura ambiente de 24 °C con un fotoperiodo de 12/12 horas luz/oscuridad y con agua y alimento ad libitum. Para el ensayo de los compuestos (1b, 2, 3 y 4) se evaluó a una dosis de 1 mg/oreja de ratón con una n = 4.

Conclusiones

Se obtuvieron los compuestos esperados con buenos rendimientos y se observó que el efecto del sustituyente (Grupo nitro) en el anillo en los anillos de la chalcona tiene influencia sobre la actividad antiinflamatoria.

Referencias

1.- Ramírez, M. E., Barajas, L., Pérez, C., Sáenz, A., Silva, S. Y. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. **2012**, 43 (4), 7-14.

4.- Gomez, R. A., Aguilar, M. H., Romero, C. N., Roa, F. L. F., Lobato, G. C. E. **2013**, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*., 23, 5519.

5.- Alarcón-Matus, E. Síntesis y exploración de la adición tipo michael en enonas y determinación de la actividad antiinflamatoria de nitrochalconas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México. 2014.

ESTUDIO CINÉTICO Y MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL PEGMA

Esparza-Medina, Victor; Zapata-Gonzalez*, Ivan.

Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22454 Tijuana, B.C. México. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 25253, México.

Email: zapata.ivan@gmail.com

Abstract: El metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA) es un polímero de alto interés de estudio por las diferentes aplicaciones en sistemas de entrega de fármacos, recubrimiento de biosensores y agentes para imagen y floculantes de remoción de contaminantes. La cinética de polimerización del PEGMA con M_n= 500 g mol^{-1} ($PEGMA_{500}$) ha sido poca estudiada debido a la complejidad mecanística del proceso ya que involucra pasos de propagación y terminación controlados por difusión, equilibrio químico, por mencionar algunos. En el presente proyecto se desarrolló un modelo matemático por el método de momentos basado en datos cinéticos de la literatura en el que se considera un paso cinético importante, la despropagación y los parámetros de difusión de los que dependen los coeficientes cinéticos de terminación y propagación. Dicho modelo se ajustó a los datos experimentales de la cinética polimerización del PEGMA que resultó en una buena predicción. Los datos experimentales a los cuales se ajustó el modelo fueron los obtenidos variando la relación de monómero e iniciador (100:0.1, 100:1 y 100:10) y la relación volumen-volumen entre el solvente y el monómero (4%, 20% y 50% (v/v)), todos llevados a cabo en etanol a 70 ˚C.

***Keywords*:** PEGMA, despropagación, método de momentos, parámetros de difusión.

Introducción

De acuerdo a Lutz[1], los compuestos de la familia del PEG son muy versátiles en el diseño bien definido de bloques que constituyen materiales inteligentes con relevancia biológica, que pudieran ser utilizados para la generación de una cantidad de materiales avanzados como: biosensores, tejidos artificiales, geles inteligentes para cromatografía y acarreadores de fármacos; la aplicación del PEGMA en la formulación de materiales con propiedades avanzadas parece ilimitada. A pesar del interés que existe en la actualidad por este compuesto, se le ha presentado muy poca atención a la información de la cinética de la polimerización.

Resultados and discusión

Se llevó a cabo la validación del modelo de polimerización del $PEGMA_{300}$ presentado por Siddiqui[2] y colaboradores el cual, mediante el software PREDICI, se efectuó la simulación considerando los parámetros cinéticos presentados en dicho artículo. Una vez validado el modelo se hicieron ajustes para considerar la despropagación en el modelo.

Se realizaron además pruebas de sensibilidad paramétrica con el fin de observar el efecto de los cambios de temperatura en los coeficientes cinéticos, en las especies de bajo peso molecular, en las especies de alto peso molecular, en la distribución de pesos moleculares y en la dispersidad. Los mismos efectos se analizaron al variar los valores de los coeficientes cinéticos k_{dp} y k_{tr}^{M}.

La cinética de polimerización propuesta es la siguiente:

$$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^*$$

$$I^* + M \xrightarrow{k_i} P_1$$

$$P_1^* + M \xrightarrow{k_{p1}} P_2^*$$

$$P_2^* + M \xrightarrow{k_{p2}} P_3^*$$

$$P_n^* + M \xrightarrow{k_{pn}} P_{n+1}^*$$

$$P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$$

$$P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m$$

$$P_n^* + M \xrightarrow{k_{trm}} D_n + P_1^*$$

$$P_{n+1}^* \xrightarrow{k_{dp}} P_n + M$$

Además, el modelo se ha detallado para considerar una distribución de pesos moleculares del macromonómero, es decir, las diferentes unidades de etilen glicol, del cual se desarrollarán los balances de masa, balances poblacionales y los momentos para estimar el reparto de las unidades totales de etilen glicol en las cadenas poliméricas.

Materiales and métodos

Se llevó a cabo la polimerización del $PEGMA_{500}$ basados en la metodología de Quiñonez y colaboradores.[3]

Conclusiones

- El modelo se ajusta muy bien a los datos de Siddiqui y colaboradores, solo desviándose a altas conversiones cuando no se toma en cuenta la despropagación.

Por medio del modelo matemático se puede concluir que:

- Los pesos moleculares M_n y M_w se ven afectados al variar parámetros como temperatura, k_{dp} y k_{tr}^{M}. En los tres casos disminuyen M_n y M_w al aumentar los valores de estos parámetros.
- La dispersidades no se ven fuertemente afectadas al variar los parámetros como temperatura, k_{dp} y k_{tr}^{M}.
- El coeficiente cinético de propagación (k_p) aumenta con el aumento de la temperatura; su comportamiento es más constante con el aumento de la k_{dp}; y no se ve afectada por el cambio de k_{tr}^{M}.
- El coeficiente cinético de terminación (k_t) aumenta con el aumento de le temperatura; su comportamiento es más constante con el aumento de la k_{dp}; y no se ve afectada por el cambio de k_{tr}^{M}.

Referencias

(1) Lutz, J. F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (11), 3459–3470. https://doi.org/10.1002/pola.22706.

(2) Siddiqui, M. N.; Achilias, D. S.; Redhwi, H. H. Effect of the Side Ethylene Glycol and Hydroxyl Groups on the Polymerization Kinetics of Oligo(Ethylene Glycol Methacrylates). An Experimental and Modeling Investigation. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (22), 3732–3746. https://doi.org/10.1039/d0py00498g.

(3) Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claverie, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. A Kinetic Study, Thermal Analysis and Kinetic Modeling on Homo and Copolymerization of 2-(N,N-Diethylamino)Ethyl Methacrylate and PEGMA. *Eur. Polym. J.* **2018**, *109* (October), 347–359. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.002.

Estudio teórico computacional de la interacción del Malato de Citrulina con fibras de Alcohol polivinílico

Escobedo-González René Gerardo [(1) *]; García-Casillas Perla[(2)] , Nicolás-Vázquez Inés [(3)];, Miranda Ruvalcaba René[(3)].

[(1)] Universidad Tecnológica de Ciudad Juárez, Departamento de mantenimiento industrial y nanotecnología Av. Universidad Tecnológica No. 3051, Col. Lote Bravo II, C.P. 32695. Cd. Juárez, Chih. rene_escobedo@utcj.edu.mx (RGEG)

[(2)] Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Av. del Charro no. 450 Nte. Col. Partido Romero, 32310, Ciudad Juárez, Chihuahua, México. pegarcia@uacj.mx (PGC)

[(3)] Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán- UNAM, Departamento de ciencias químicas, Av. 1 de mayor S/N, Santa María de las Torres, C. P. 54740. Cuautitlán Izcalli, Edo. De México. mirruv@yahoo.com (RMR); nicovain@yahoo.com (INV)

Resumen:

El malato de citrulina (CM) es un suplemento energético, usado frecuentemente para reducir la fatiga en deportes de alto requerimiento energético. Por lo general, la ingesta oral debe ocurrir dos horas antes la actividad física. En este sentido, se consideró una mejor opción la liberación dérmica inmediata mediante el uso de un material nanofibrilar de alcohol polivinílico(PVA), para lo cual la naturaleza de las interacciones entre PVA y CM fue estudiada usando cálculos teóricos a nivel de teoría funcional de densidad (DFT), utilizando el funcional y conjunto base B3LYP/ 6-311++G(d, p). Los resultados permitieron determinar algunas propiedades electrónicas y espectroscópicas para complementar su caracterización molecular.

Palabras clave: Estudio teórico**,** Alcohol polivinílico, DFT, Malato de citrulina, nanomateriales

Introducción

Los nanosistemas son parte de las nuevas alternativas desarrolladas para la liberación controlada de principios activos, buscando incrementar la eficiencia en su administración. Estos sistemas prometen una forma de liberación específica y controlada, sin embargo, es necesario mejorar el diseño y el rendimiento, cuestiones que limita la liberación de altas dosis de fármacos[1]. El desarrollo de Nanosistemas farmacéuticos basados en matrices poliméricas requieren de un conocimiento completo de las interacciones polímero-fármaco[2]. En este sentido, el uso de herramientas teórico-computacionales proporciona un enfoque adecuado para el estudio de estos materiales. Además, el cálculo teórico ha permitido respaldar los resultados experimentales, presentando modelos de interacción, reactividad y calculo de propiedades espectroscópicas[3]. Por tanto, se considera que el malato de Citrulina, un suplemento deportivo, puede ser suministrado en un nanosistema basados en alcohol polivinílico (PVA), polímero con muy buena compatibilidad celular y baja citotoxicidad[4] como alternativa viable para la liberación del suplemento en condiciones reales de práctica deportiva. Teniendo en cuenta un novedoso material diseñado a base de PVA- Malato de Citrulina reportado previamente, se emplearon métodos teórico-computacionales para complementar la caracterización molecular. Las determinaciones a nivel teórico, permiten verificar la reactividad de las moléculas para analizar también sus interacciones intermoleculares[5]

.Resultados y discusión

La estructura y la interacción de PVA con ácido málico, citrulina y malato de citrulina se analizaron mediante química teórica-computacional. Las estructuras químicas se optimizaron mediante la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), utilizando el conjunto funcional B3LYP y base 6-311++G(d,p). Las estructuras optimizadas se presentan en la Figura 1.

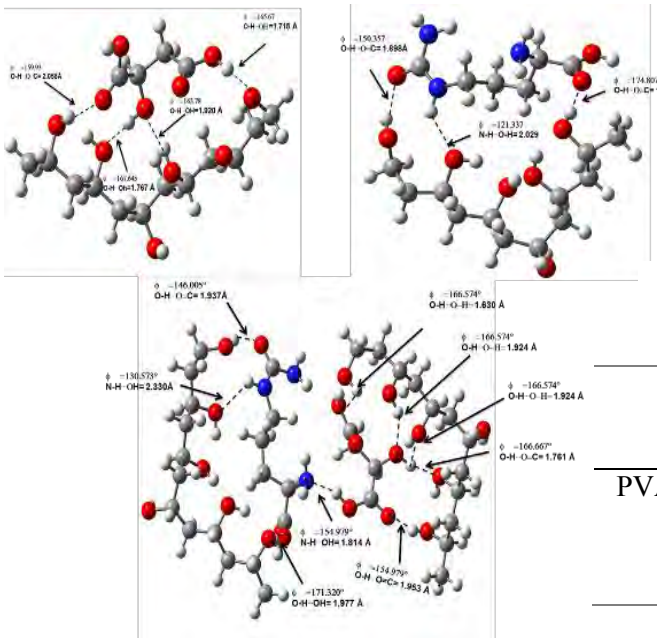


Tabla 1. Valores de energía electrónica y energías de interacción para las estructuras estudiadas

Molécula	Energía electronica (Hartree)	Energía electronica (kcal/mol)	Energía de interacción (kcal/mol)
PVA-ácido malico	-1456.948101	-914234.9	-10.9
PVA-Citrulina	-1551.219962	-973390.5	-7.2
PVA-malato de Citrulina	-3008.209245	-1887651.3	-43.9

Figura 1. Modelos de interacción optimizados de: a) PVA-Citrulina, b) PVA-Ácido málico y c) PVA-Citrulina

La estructura (c) muestra que las principales interacciones no covalentes corresponden a puentes de hidrógeno, formados entre los grupos hidroxilo de PVA y los grupos carboxílicos de ácido málico y citrulina. En el caso de la interacción PVA-ácido málico, se identificaron cuatro enlaces de hidrógeno. Asimismo, la interacción entre PVA-Citrulina generó tres enlaces de hidrógeno, pero estos fueron más débiles en términos de energía de interacción, considerando los ángulos y distancias interatómicas, que los obtenidos en el modelo PVA-ácido málico. Cuando el malato de citrulina interactúa con el PVA, se obtienen los mismos enlaces de hidrógeno anteriormente señalados, aunque la distancia entre el donante y el aceptor de hidrógeno aumenta. Además, se observa un nuevo enlace de hidrógeno entre uno de los grupos carboxílicos del ácido málico y el grupo amina de la citrulina. La estabilidad y fuerza de interacción entre PVA, Citrulina y ácido málico se evaluaron mediante el cálculo de energías de interacción, cuyos resultados se resumen en la tabla 1. En estos resultados, el mayor valor de energía se observó para malato de citrulina-PVA, seguido de PVA-ácido málico y finalmente la menor interacción energética fue para PVA-citrulina

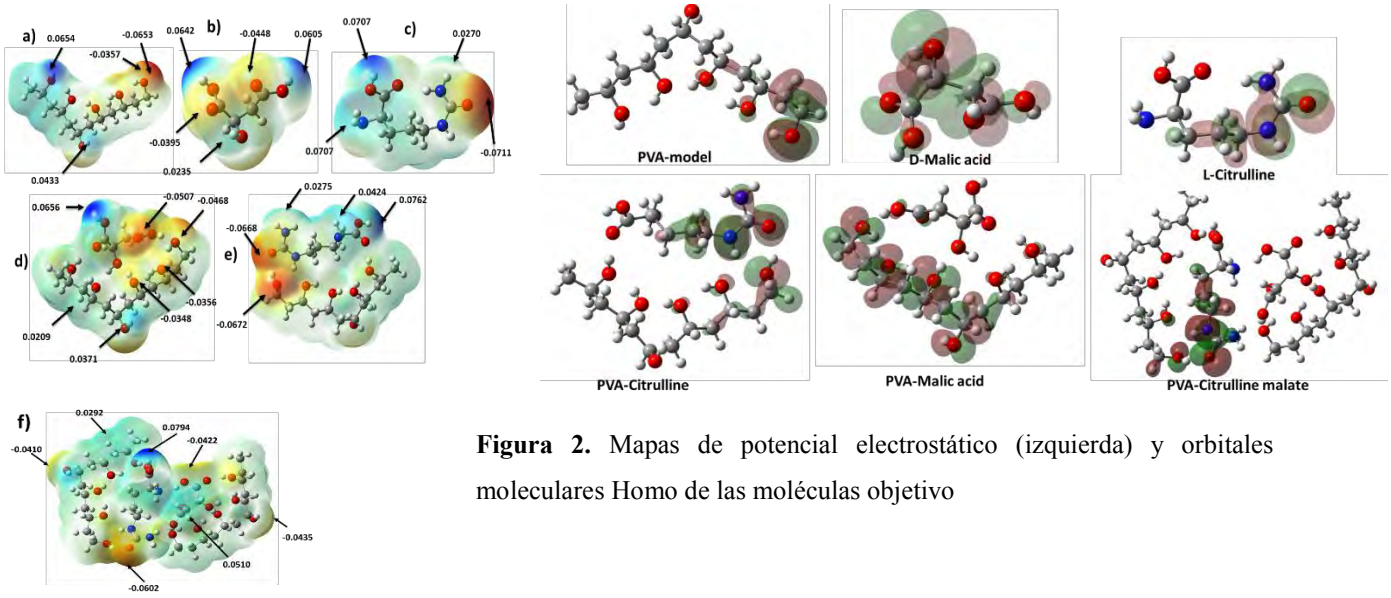


Figura 2. Mapas de potencial electrostático (izquierda) y orbitales moleculares Homo de las moléculas objetivo

También se calculó el Mapa de potencial electrostático molecular (MEP) y los orbitales moleculares. El MEP se utiliza con frecuencia para predecir la reactividad molecular en estudios biológicos. Los mapas

en la Fig.2 indican mediante una escala de color el potencial, con valores de +6.6 × 10−2 (azul más profundo) a -6.6 × 10-2 (rojo más profundo), mostrando sitios de alta densidad electrónica en rojo, sitios electrofílicos en azul, junto con los valores potenciales en los sitios de mayor densidad de electrones.

El espectro infrarrojo del malato de citrulina y el resto de las moléculas de estudio mostraron las mismas bandas que las observadas en los resultados experimentales (Figura 3). El espectro teórico del malato de citrulina con el PVA mostró bandas atribuidas a grupos hidroxilo de PVA y ácido D-málico y a enlaces carboxilo O-H, dentro del rango de 3800-3500 cm-1. Los enlaces N-H amida y amina se observaron en 3570 a 3470 cm-1. Se observaron tres bandas de vibración asociadas con enlaces C = O a grupos carboxilo y el grupo amida a 1787-1729 cm-1. Finalmente, se asignó una banda a 1646-1643 cm-1 a los enlaces relacionados con los grupos amina y amina..

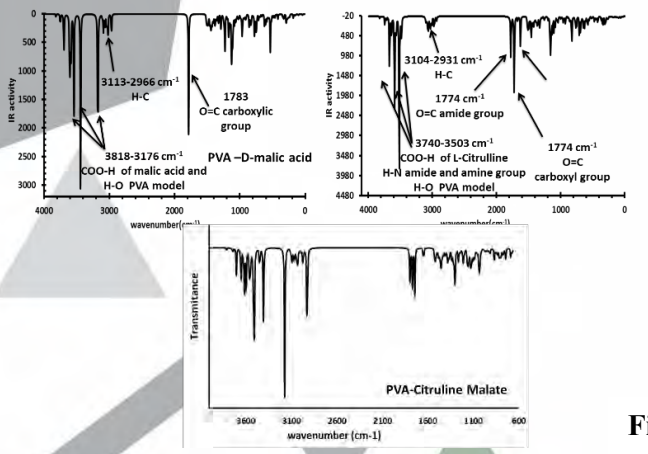


Figura 3. Espectros infrarrojos calculados

Materiales y métodos

La optimización de las moléculas se efectuó a nivel de la teoría funcional de densidad (DFT) en Gaussian 09[7] con el funcional híbrido LeeYang-Parr (B3LYP)[8] y el conjunto base 6-311 ++ G (d, p) que incluye funciones de borde dividido y difuso. Las energías de interacción del enlace de hidrógeno en los materiales estudiados se calcularon restando la energía de las moléculas aisladas del complejo energético total. Además, se calcularon las respectivas frecuencias vibratorias, utilizando el DFT (B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) para todas las estructuras, excepto para la interacción de Citrulina Malato con PVA (para la cual el conjunto base 6-311 + G (d, p)[9]. La estabilidad de la interacción molecular fue evaluada en términos de los mapas de potencial electrostático calculados al mismo nivel de teoría.

Conclusiones

Los cálculos teóricos permitieron establecer un modelo apropiado para la interacción entre PVA / ácido málico / citrulina y CM. Se evaluó la estabilidad de las interacciones indicando una mayor capacidad por parte del sistema para liberar el Malato de citrulina, seguido del Ácido Málico y la L-Citrulina. Finalmente, se verificaron las posibles interacciones intermoleculares con los mapas de potencial electrostático.

Referencias

(1) Devnarain, N.; Osman, N.; Fasiku, V. O.; Makhathini, S.; Salih, M.; Ibrahim, U. H.; Govender, T. Intrinsic Stimuli-Responsive Nanocarriers for Smart Drug Delivery of Antibacterial Agents—An in-Depth Review of the Last Two Decades. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. Wiley-Blackwell January 1, 2021. **(2)** Arrigoni, A.; Brambilla, L.; Bertarelli, C.; Serra, G.; Tommasini, M.; Castiglioni, C. P(VDF-TrFE) Nanofibers: Structure of the Ferroelectric and Paraelectric Phases through IR and Raman Spectroscopies †. **2020**.. **(3)** El Foujji, L.; El Bourakadi, K.; Mekhzoum, M. E. M.; Essassi, E. M.; Boeré, R. T.; Qaiss, A. el kacem; Bouhfid, R. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic, Thermal Properties and DFT Calculation of a Novel Ethyl 2-(2-(Thiazol-4-Yl)-1H-Benzimidazol-1-Yl)Acetate. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1209*, 127939.**(4)** Ma, R.; Wang, Y.; Qi, H.; Shi, C.; Wei, G.; Xiao, L.; Huang, Z.; Liu, S.; Yu, H.; Teng, C.; Liu, H.; Murugadoss, V.; Zhang, J.; Wang, Y.; Guo, Z. Nanocomposite Sponges of Sodium Alginate/Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol as Potential Wound Dressing: In Vitro and in Vivo Evaluation. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *167*, 396–405.(5) Aceves-Hernandez, J. M.; Nicolás-Vázquez, I.; Aceves, F. J.; Hinojosa-Torres, J.; Paz, M.; Castañ O, V. M. Indomethacin Polymorphs: Experimental and Conformational Analysis. *J. Pharm. Sci.* **2009**, *98* (7), 2448–2463.

ESTABILIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO CON COPOLIMEROS EN BLOQUE A BASE DE POLI (*N*-VINIL CAPROLACTAMA)

Marquez-Castro, J. Eduardo [(1)]; Licea-Claverie, Ángel [(1)*]; Méndez-Méndez, Eugenio R.[(2)]

[(1)] Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana Centro de Graduados e Investigación en Química, A.P. 1166, 22000 Tijuana, B.C., México.
*E-mail: jesus.marquezc201@tectijuana.edu.mx; *E-mail:aliceac@tectijuana.mx*
[(2)] Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), 22860, Ensenada, B.C., México.
E-Mail: emendez@cicese.mx

Resumen: En el presente trabajo se propuso la estabilización de nanobastones de oro con una resonancia de plasmón superficial (SPR) cercana a 800 nm, utilizando copolímeros en bloques termosensibles a base de *N*-vinilcaprolactama (NVCL) y *N*-vinilpirrolidona (NVP) mediante copolimerización RAFT, que alcanzen temperatura de punto de turbidez entre 35-39 °C. Estos se sintetizaron a partir de un agente de transferencia de cadena (CTA) del tipo tritiocarbonato, funcionalizado con poli(etilenglicol metil éter) obteniendo sistemas PEG-*b*-P(NVCL-*co*-NVP). Posteriormente se redujo la parte terminal del polímero llevándose así de tritiocarbonato a tiol mediante una aminólisis y posteriormente recubriendo la nanopartícula. Los agregaods formados a 37 ^{o}C presentan diámetros hidrodinámicos entre 200-250 nm conteniendo nanobastones de oro.

***Palabras claves*:** Polimerización RAFT, nanobastones de oro, polímeros termosensibles.

Introducción

Las nanopartículas de metales nobles se han estudiado ampliamente para comprender y aplicar sus respuestas plasmónicas, al acoplarse con la radiación electromagnética, en áreas de investigación como la detección, la fotocatálisis, la electrónica y la biomedicina[1]. Sin embargo, un punto crítico se centra en la estabilidad que presentan en diversas morfologías. Dentro de las aplicaciones biomédicas, la estabilidad es de suma importancia ya que podemos enfocar la aplicación hacia la terapia fototérmica. Su potencial de uso, resulta de sus propiedades ópticas derivadas de su resonancia de plasmón de superficie (SPR)[2]. Pero para que sea eficaz se busca una entrega dirigida de este tipo de materiales en la zona del tumor, para ello, algunos polímeros son de gran interés como recubrimientos para este tipo de nanopartículas[3].

Resultados y discusión

Para polimerizar los monomeros de NVCL y NVP mediante la copolimerización RAFT, se utilizó un agente de transferencia de cadena tipo tritiocarbonato funcionalizado con poli(etilenglicol metil eter). Obteniendo rendimientos alrededor del 35 % en peso. En la **Tabla 1** se resumen los parámetros de los copolímeros a partir de diferentes proporciones de alimentación ([Mon]:[mCTA]:[I]). El copolímero PEG-*b*-PNVCL tiene una temperatura de punto de turbidez de 35 °C. Para aumentar esta temperatura de respuesta, se añadió aleatoriamente un monómero hidrófilo de NVP, obteniendo PEG-*b*-P(NVCL-*co*-NVP). Como era de esperar, el peso molecular (M_n) obtenido del análisis de GPC en MeOH disminuye con la proporción de alimentación de NVP con dispersidades (Đ) de 1.05. Se obtuvieron temperaturas de respuesta entre 35 y 39 °C.

Tabla 1. Parámetros de copolímeros.

Polímero	[NVCL]:[NVP]:[mCTA]:[I]	Alim NVP	M_n.Obj.[a] g/mol	Conv [b] %	M_{nGPC} g/mol	Đ[c]	T_{cp}[d] °C
PEG_{117}-*b*-$PNVCL_{71\%}$	[200]:[0]:[1]:[0.4]	-	33624	33	38310	1.060	35
PEG_{117}-*b*-P(NVCL-*co*-$NVP_{9\%}$)	[180]:[20]:[1]:[0.4]	10%	33060	33	32250	1.056	37
PEG_{117}-*b*-P(NVCL-*co*-$NVP_{15\%}$)	[164]:[36]:[1]:[0.4]	18%	32609	37	30520	1.21	39
PEG_{117}-*b*-P(NVCL-*co*-$NVP_{21\%}$)	[150]:[50]:[1]:[0.4]	25 %	32214	34	29050	1.22	43

a) Calculado mediante la ecuación $\boldsymbol{M_n\ Objetivo} = \left[\left(\frac{\boldsymbol{M}}{\boldsymbol{mCTA}}\right) * \boldsymbol{M_nM}\right] * \boldsymbol{Conver} + \boldsymbol{M_n\ mCTA}$. b) Conversión se calculó por diferencia de pesos mediante gravimetría. c) Dispersidad fue determinada por GPC en metanol. d) La temperatura del punto de enturbiamiento por DLS.

La reducción de los copolímeros se apreció en una disminución evidente en las bandas de absorción n-π * indicando la formación de tioles terminales. Se utilizaron para recubrir nanobastones de oro con una SPR cercana a los 800 nm (**Figura 1).** Los nanobastones estabilizados muestran diámetros hidrodinámicos entre 200-250 nm por DLS. Además, se realizó el seguimiento de la estabilización de las nanopartículas por 6 días el cual no presentó un desplazamiento en cuanto a la banda de absorción del plasmón y estas no tendieron a precipitar.

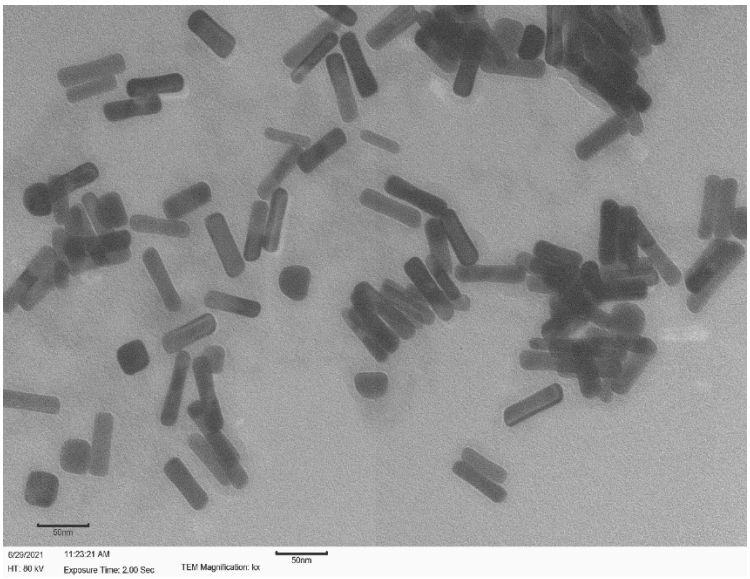


Figura 1. Nanobastones de oro (AuNRs) analizadas por TEM.

Materiales and métodos

-*N*-vinil caprolactama

-*N*-vinil pirrolidona

-4,4′-Azobis (ácido 4-cianovalérico) (ACVA)

- Los nanobastones de oro se obtuvieron por la técnica de crecimiento de semilla. La polimerización de los monómeros se obtuvo mediante la polimerización RAFT usando un agente de transferencia de cadena del tipo tritiocarbonato y como iniciador ACVA.

Conclusiones

Los copolímeros sintetizados por el método RAFT presentan tamaños de diámetros hidrodinámicos alrededor de 200 nm, con temperaturas de punto de turbidez de entre 35-43 ° C.

El plasmón de la banda de absorción de los nanobastones estabilizados con los copolímeros reducidos no presentaron algún desplazamiento en la banda cercana a los 800 nm al pasar los días. Los diámetros hidrodinámicos se mantienen alrededor de los 200 nm.

Agradecimientos: Esta investigación fue financiada por el Conacyt CB2016-285419.

Referencias

1.- Hu, Q.; Huang, Z.; Duan, Y.; Fu, Z.; Liu, B. *Bioconjugate Chem*. **2020**, *31*, 1268-1278.

2.- J, Liu.; C, Detrembleur, M.C.;De Pauw-Gillet, S.; Mornet, E.; Duguet, C. Jerome. *Polym. Chem*. **2014**, *5*, 799-813.

3.- Chang, Y.X.; Zhang, N.N.; Xing, Y.C.; Zhang, Q.; Oh, A.; Gao, H.M.; Liu, K. J. *Phys. Chem. Lett*. **2019**, *10*, 4505-4510.

SÍNTESIS DE SISTEMAS aza-BODIPY PARA SU APLICACIÓN EN BIOIMAGEN

Velarde-Barraza, Rosalio [(1)]; Garcia-Gonzalez, Victor [(2)]; Alatorre-Meda, Manuel [(3)]; Reynoso-Soto, Edgar Alonso[(1)]; Rivero Ignacio Alfredo [(1)*]

[(1)]Tecnológico Nacional de México. Instituto Tenológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química. Email: irivero@tectijuana.mx
[(2)]Universidad Autónoma de Baja California, México, Facultad de Medicina Mexicali, Departamento de Bioquímica.
[(3)]Catedras CONACyT-Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana. Centro de Graduados e Investigación en Química

Resumen: Se sintetizaron cuatro analogos aza-BODIPY con diferentes anillos sustituidos en las posiciones 1 y 7. Las caracterizaciones se llevaron a cabo mediante RMN (^{1}H, ^{13}C), espectroscopia UV-vis y fluorescencia. Se observaron cambios batocrómicos (~13-19 nm) en sus bandas de absorción-emisión con abatimiento en el rendimiento cuántico de fluorescencia.

Palabras clave: aza-BODIPY, NIR, Microscopia confocal, Bioimagen.

Introducción

El desarrollo de colorantes emisores en NIR es una atractiva y potencial aplicación para la visualiación de imagenes celulares y una ventana de observación en procesos biológicos que repercute en el órganismo. Los compuestos aza-BODIPY constituyen uno de los grupos de sondas moleculares fluorescentes más impotantes debido a sus excelentes propiedades de tiempo de vida media (τ), longitud de onda de absorción-emisión y rendimiento cuántico de fluorescencia. Sin embargo, uno de los parametros a mejorar es longitud de onda de la absorción, esto a causa de que muchos bioespecimenes (macromoléculas, proteinas ect.) poseen fluorescencia intrinseca en el intervalo UV-vis. Por lo cual, una vía alternativa para mejorar sus propiedades es introduciendo grupos electrodonadores en sus anillos fenilos, que en esencia, los cuales podrian disminuir los ángulos de torsión entre los anillos fenilos y el plano del cromofóro central aza-BODIPY.

Resultados y discusión

La generación de análogos tetraaril aza-BODIPY a partir de la síntesis de productos 1,3-diarilcetónicos-α,β-insaturados (Chalconas) mediante condensación aldólica por la via del Enol, que posteriormente son convertidos en 1,3-diaril-4-nitrobutanonas mediante reacción de adición de Michael con nitrometano, es una vía conveniente debido a la facilidad de poder obtener grupos funcionales en las posiciones deseadas dentro de los anillos perifericos. La figura 1 muestra los

espectros correspondientes para el precursor aza-dipirrometeno (5a) y el compuesto deseado aza-BODIPY (6a). Las bandas de absorción para los compuestos aza-BODIPY (6a-d) presentaron maximos de absorción entre 648 y 785 nm. Estas absorciones corresponden a transiciones π-π* hacia el primer estado de excitación (S0→S1). La introducción del grupo 4-$(Me)_2N$ genero la formación de una segunda banda de absorción a 785 nm, lo que implica un desplazamiento batocrómico importante, pero con un impacto importante en su emisión de fluorescencia.

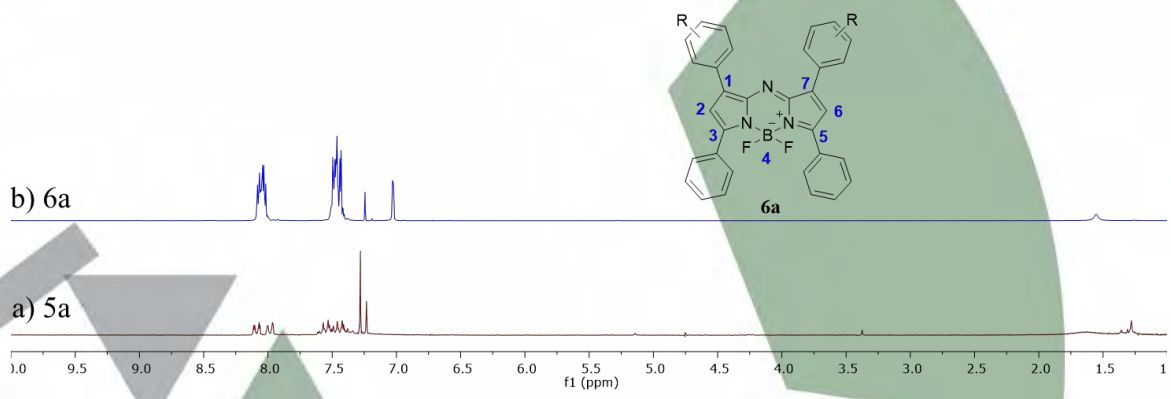


Figure 1. Espectro de RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz) del precursor azadipirrometeno (5a) y aza-BODIPY (6a).

Table 1. Propiedades espectroscópicas de compuestos aza-BODIPY.

Compuesto	λ_{abs}	ε_{max} (M^{-1} cm^{-1})	λ_{Exi}	λ_{Emi}	Φ_f
Estandar					
Ftalocianina de zinc	672	38,911	672	677	0.30
Aza-BODIPY					
6a (-H)	648	84,861	648	677	0.15
6b (2-MeO)	655	70,340	654	682	0.07
6c (4-MeO)	661	38,176	660	696	0.06
6d ((4-$(Me)_2N$)	634, 785	34,911	785	--	--

*Soluciones evaluadas en DCM a $1x10^{-6}$M (Stock: $1x10^{-3}$ M) a temperatura ambiente.

Materiales y métodos

Método general para la prepración de (Z)-N-(3,5-difenil-1H-pirrol-2-il)-3,5-difenil-2H-pirrol-2-imina (aza-dipirrometeno) y 5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrafenil-5H-4λ^4,5λ^4-dipirrolo[1,2-*c*:2´,1´-

***f*][1,3,5,2]triazaborinina (aza-bodipy).** En un matraz bola se agregó 1 eq de nitrochalcona, 30 eq de CH_3COONH_4 en etanol. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 24 h. Posteriormente, en un matraz bola con 85 mL de DCM bajo condiciones inertes (atmósfera de Argón), se mezcló 1 eq de aza-dipirrometeno y 10 eq de Bt_2NH. Se añadieron 14 eq de BF_3OEt_2 y se dejó reaccionar por 24 h. La purificación se llevó a cabo a través de cromatografía en columna.

Espectroscopia ultravioleta-visible y espectroscopia de fluorescencia. Los espectros UV-vis de azabodipy se obtuvieron mediante un espectrofotómetro GE Healthcare Ultraspec 3300, con soluciones de $1x10^{-6}$ M y $1.0x10^{-3}$ M en DCM. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron usando un espectrómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 con medición en un intervalo de 500-800 nm, utilizó una solución inicial de $1x10^{-6}$ M y adiciones de $1.0x10^{-3}$ M en DCM.

Preparación de cultivo celular para bioimagen. La línea celular MDA-MB-231 (ATCC, American Type Cell Culture) fue cultivada en medio Eagle modificado de Dulbecco (H-DMEM), suplementado con suero fetal bovino al 10% y penicilina (50 U/mL) y estreptomicina (50 μg/L) a 35 °C y un ambiente de 5% CO_2. Las células MCF-7 fueron sembradas en una placa de 48 pozos con una concentración de 10^4 células por pozo y se dejaron crecer durante la noche antes de la incubación con medio de cultico conteniendo 16 mg de aza-BODIPY por 6 horas. Las imágenes de fluorescencia celular a través de microscopia confocal fueron realizadas usando un microscopio de fluorescencia confocal FV1000 y empleando un láser de excitación de 633 nm.

Conclusiones

La metodología propuesta permitio la obtención de 4 analogos aza-BODIPY y la caracterización por RMN (^1H, ^{13}C) fue fundamental para la elucidación estructural de los compuestos. Las bandas de absorción correspondientes a transiciones π-π* en el intervalo 500-800 nm del espectro UV-vis permite la caracterización espectroscopica de los analogos aza-BODIPY. El tipo de grupo sustituyente y su posición tienen un impacto importante en las propiedades espectroscópicas observandose un abatimiento de la fluorescencia.

Referencias

1. Zhu, L.; Xie, W.; Zhao, L.; Zhang, Y.; Chen, Z. *RSC Adv*. **2017**, *7*, 55839-55845.

2. Bai, L.; Sun, P.; Liu, Y.; Zhang, H.; Hu, W.; Zhang, W.; Liu, Z.; Fan, Q.; Li, L.; Huang, W. *Chem. Commun*. **2019**, *55*, 10920-10923.

SYNTHESIS OF Ni(II), Cu(II) AND Zn(II) MESOTETRAARYLPORPHYRIN COMPLEXES FOR POTENTIAL APPLICATIONS AS DYES FOR BIOIMAGING

Velarde-Barraza, Rosalio [(1)]; Garcia-Gonzalez, Victor [(2)]; Alatorre-Meda, Manuel [(3)]; Reynoso-Soto, Edgar Alonso[(1)]; Rivero Ignacio Alfredo [(1)*]

[(1)] *Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química. Email: irivero@tectijuana.mx*
[(2)] *Universidad Autónoma de Baja California, México, Facultad de Medicina Mexicali, Departamento de Bioquímica.*
[(3)] *Catedras CONACyT-Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana. Centro de Graduados e Investigación en Química*

Abstract: We synthesize three *meso*-tetraphenyl porphyrins (TPP) and their metallic forms (Ni, Cu, and Zn) (MTPP). They are showing their absorption bands close to 420 nm and good fluorescence quantum yields. The insertion of metals in the center of the ring caused slight bathochromic changes for most. The evaluation of the internalization of porphyrin compounds in cell lines (MDA-MB-231 and MCF-7), denoting a higher concentration in MDA-MB-231.

Keywords: Porphyrin, Confocal microscopy, Bioimaging.

Introduction.

The absorption light nature of a molecule, going from its ground state (S0) to certain excited electronic states (Sn) and subsequently, the return of the molecule to its ground state through the emission of photons or energy transfer, is a property intrinsically usefully applied to the generation of therapeutics systems by light activation and imaging agents for diagnosis. The photoactive engaging structural families in the porphyrin complexes, which to date, have been used mainly as photosensitizers in the generation of single oxygen cytotoxic species for photodynamic therapy in cancer treatment. The porphyrinic system presenting long lifetime and absorption-emission bands in the visible-NIR interval represents good candidates in improving obtaining bioimages.

Results and discussion.

The most attractive characteristic of porphyrin analogs is their intense absorption band (Soret band) which is in the violet range (~420 nm) of the visible spectrum, corresponding to the S0-S2, while the four absorptions of the bands Q corresponds to transitions S0-S1. Molar absorption coefficients are in the range 276,000 to 665,000 M-1cm-1. Most analogs showed their emission bands in the green to the orange region of the visible spectrum (650-715 nm), except for the zinc chelates, which presented a hypsochromic shift in their emission bands (590-650 nm). This dual emission in porphyrin systems is caused by a charge transfer (CT) produced at the time of radiative excitation, which generates the locally excited state (LE, π-π*) and the intramolecular charge transfer state (ICT, D+-A-), so the system emits radioactively form any of these states.

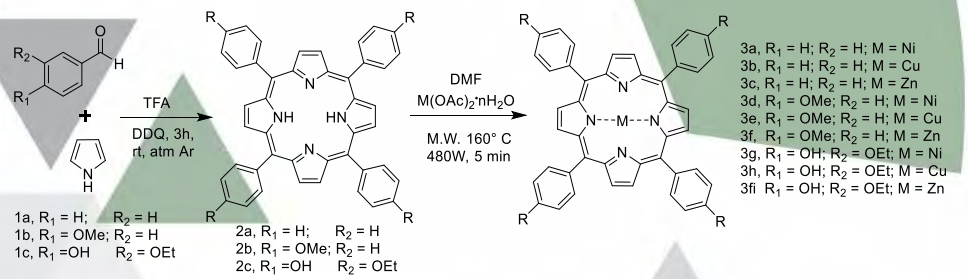


Figure 1. Synthesis of **TPP** and **MTPP**.

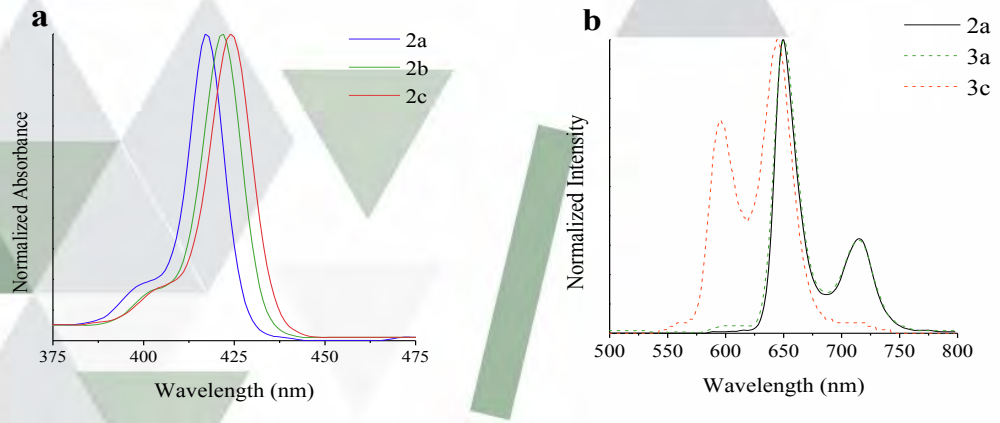


Figure 2. (a) UV-vis absorption spectre of meso-tetraarylporphyrin analogs (2a-2c). **(b)** Fluorescence spectre of H2-TPP (2a), Ni-TPP (3a) and Zn-TPP (3c) in CH_2Cl_2.

Materials and methods

General method for prepared TPP and MTPP. 1 eq of pyrrole, 1 eq of benzaldehyde, and 1 eq of trifluoroacetic acid in 150 mL of CH_2Cl_2 with argon atmosphere, room temperature, and constant stirring for 2 h. At the end of time, 0.75 eq of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) was added and allowed to react at reflux for 1 hour at 40 °C in constant stirred. The crude product was purified by column chromatography. The MTPP was prepared by a mixture of 1 eq porphyrin and 5 eq of metallic acetate in 5 mL of dimethylformamide added to the reaction tube of the microwave equipment to constant stirring at 160 °C for 5 min (in 1 min intervals).

Photophysical properties. Adsorption studies were undertaken on a Varian Cary 5 UV-Vis spectrometer. Fluorescence spectra were recorded on a Photon Technology International Fluorescence System (USA) with a 1 cm standard quartz cell.

Cell culture and confocal microscopy. Human breast adenocarcinoma cell line (MCF-7, ATCC) grown in RPMI-1640 medium, 10% fetal bovine serum (FBS) was used, supplemented with 10 U/mL penicillin, 10 µg/mL streptomycin and 25 µg/mL amphotericin B. Cultures were maintained at 37 °C in a humidified atmosphere of 95% air and 5% CO_2. A LEICA TCS-SP8 confocal microscope (LEICA Microsystem Heidelberg GmbH) was employed to characterize the cellular distribution of the metallic *meso*-tetraaryl porphyrins (8 µM) under different metabolic overload conditions.

Conclusions

The characteristic absorptions of the Soret bands and Q bands are representative of the meso-substituted porphyrin structures. Free porphyrin bases have a better quantum yield than their metal analogs.

References

1. Karunakaran, S. C.; Babu, P. S. S.; Madhuri, B.; Marydasan, B. ACS Chem. Biol.. 2013, 8, 127-132.

2. Boscencu, R. Molecules. 2011, 16, 5604-5617.

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR SÍNTESIS VERDE UTILIZANDO EXTRACTO DE *POROPHYLLUM RUDERALE*

Salgado-Delgado, Jessica Nashelly [(1)]; Olarte-Paredes, Alfredo [(1)*]; Salgado-Delgado, Areli Marlen[(1)]; Salgado-Delgado, René [(1)].

[(1)] *Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Zacatepec.*

alfredo.op@zacatepec.tecnm.mx

Resumen: En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de plata (AgNPs) por un método de síntesis ecológico y rentable verde utilizando extracto de Porophyllum ruderale (P. Ruderale). Las AgNPs obtenidas se caracterizaron por espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) se observa la señal de -OH disminuyendo atribuyendo a la formación de AgNPs, espectroscopia de UV-visible confirmando la presencia de AgNPs con una banda de plasmón de adsorción en 570 nm. El análisis morfológico por microscopio electrónico de barrido (SEM) se encontraron tamaños de las nanopartículas de 70-500 nm y con una forma esférica.

Palabras clave: Nanopartículas de plata, Porophyllum Ruderale, UV-visible.

Introducción: En a última década, las nanopartículas metálicas (NPMs) son una alternativa importante para el desarrollo de nuevos nanomateriales, debido a que poseen propiedades únicas y aplicaciones como biosensores, catalizadores, biomédica (Kumar, *et al*, 2020). En la actualidad existen métodos para la reducción de NPMs, pero muchos de ellos son costosos y tóxicos, generando efectos negativos para la aplicación (Upadhyay, *et al*, 2018). Por ellos es importante reducir AgNPs por un método de síntesis verde, está demostrado que a partir de extractos vegetales se reducen los iones metálicos en nanopartículas. El *P. Ruderale* contiene compuestos fenólicos y flavonoides que podrían facilitar a la reducción de los iones Ag^{+} a Ag^{0} (Chandra, *et al,* 2018). En este estudio, se sintetizaron AgNPs empleando como agente reductor extracto de *P. Ruderale* y agente precursor $AgNO_3$, con este método no genera impacto negativo en el medio ambiente. Se caracterizó por espectroscopia UV-Visible para la identificación del plasmón superficial de AgNPs, FT-IR para identificar los grupos funcionales y el análisis morfológico por SEM para determinar la forma y el tamaño de las nanopartículas.

Materiales: Nitrato de Plata ($AgNO_3$) MERCK (CA: 7761-88-8), Etanol MERCK (CAS: 64-17-5).

Métodos:

Síntesis de las nanopartículas de plata (AgNPs).

Las AgNPs fueron sintetizadas por un método verde, utilizando como agente precursor el nitrato de plata ($AgNO_3$) y como agente reductor el extracto de *P. Ruderale*. La obtención del extracto, se

realizó por maceración, con etanol al 80 %. Para la síntesis verde, se llevó a la temperatura de síntesis el extracto y se agrega el agente precursor, goteando la solución de $AgNO_3$ (0.01 M). La solución tiene que tornar un color marrón, indicando la presencia de AgNPs. Se caracterizaron AgNPs por FT-IR, marca perkin Elmer spectrum two ATR, en el rango espectral para observar los grupos funcionales, análisis morfológico por SEM marca JEOL, para observar la geometría y tamaño de AgNPs y el análisis de Espectroscopia de UV-Visible marca SECOMAM, para identificar la banda de el plasmón superficial de AgNPs.

Resultados:

Espectroscopia de UV-Visible

La solución de $AgNO_3$ es incolora y los extracto un color verde, al agregar la solución de $AgNO_3$ se vuelve un color marrón. Los espectros UV-Visible exhiben una banda de absorción aproximadamente en 570 nm. La variación en la banda de absorción se debe a distintos factores como tamaño de las partícula, pH y oxidación.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

En la figura 1, se muestra los espectros de AgNPs, en la zona 4000-500 cm^{-1}. Se observó en 3360 cm^{-1} el estiramiento de O-H del extracto y agua, en 2900 cm^{-1} el estiramiento de C-H, en 2080 cm^{-1} la sustitución aromática, en 1630 cm^{-1} flexiones de los puentes de Hidrogeno O-H, en 1400 cm-1 flexiones del O-H, en 1370-1390 cm^{-1} se pueden presentar la flexion de O-H de los fenoles del extracto, y flexion CH_2, en 1040 cm^{-1} estiramiento de C-O que están presente en el extracto, en 880-770 cm^{-1} flexion C=C y en 660 cm^{-1} flexiones del O-H.

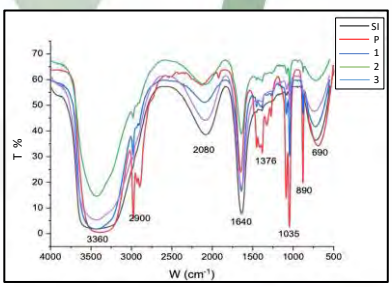


Figura 1. Espectros de FTIR en la zona de 4000 a 500 cm^{-1}

Análisis morfológico por SEM

El análisis morfológico por SEM, las micrografías a 15 000x de las AgNPs, se puede observar que son de forma esférica y tienen un tamaño entre 80 a 500 nm, la variación del tamaño de

partícula puede deberse a distintos factores como a la saturación de agente precursor y la temperatura.

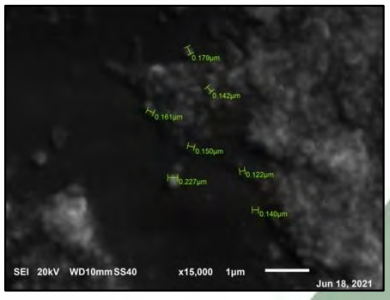


Figura 2. Micrografía de 1:3P100 a 15 000x.

Conclusión: Los resultados del presente trabajo, demuestra que es posible reducir las partículas a partir de un método verde, utilizando extracto de *P. Ruderale*. Las NPMs obtenidas tuvieron un tamaño de 70 a 500 nm, el tamaño de partícula depende de factores como temperatura, donde se observó que a medida que aumentaba la temperatura disminuía el tamaño de partícula. El análisis de UV-Visible se observa la banda de plasmón entre 570 nm, es característico de los metales, puede diferir la banda por el tamaño de AgNPs.

Referencias:

1. Ali, J., Ali, N., Jamil, S. U. U., Waseem, H., Khan, K., & Pan, G. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2017**, 5, 3266–3272.
2. Ali, K. A., Yao, R., Wu, W., Masum, M. M. I., Luo, J., Wang, Y., Zhang, Y., An,Q., Sun, G., & Li, B. Materials Research Express, **2020**, 7.
3. Alipour, R., Khorshidi, A., Shojaei, A. F., Mashayekhi, F., & Moghaddam, M.J. M. Polymer Testing, **2019**, 79.
4. Biswas, S., & Mulaba-Bafubiandi, A. F. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, 2016**. 7(4).
5. Kumar, H., Bhardwaj, K., Kuča, K., Kalia, A., Nepovimova, E., Verma, R., & Kumar, D. Applications beyond fragrance. Nanomaterials, **2020**. 10(4).
6. Sameen, A., Fathima, S., Ramlal, S., Kumar, S., & Khanum, F. Technology and Arts Research Journal, **2014,** 3(3), 52.
7. Sana, S., & Dogiparthi, L. K. Materials Letters, **2018**, 226,47–51.
8. Santos, A., Gutiérrez, F., Ruíz, V., Gutiérrez, D. T. **2020**. 24(2), 46–57.

DISEÑO DE ORGANOCATALIZADORES MULTIFUNCIONALES ÓPTICAMENTE PUROS Y SU APLICACIÓN EN LA ADICIÓN ENANTIOSELECTIVA DE MICHAEL

Romero Gándara, José Alfonso; Madrigal Peralta, Domingo; Chávez, Daniel; Aguirre Hernández, Gerardo y Somanathan, Ratnasamy.*

Centro de Graduados e Investigación. Instituto Tecnológico de Tijuana. Apdo. Postal 1166. Tijuana, B. C. 22000, México. E mail: rsomanathan@mail.sdsu.edu.

Abstract. La reacción de Michael usando organocatalizadores quirales, es una de las más eficientes y en general una de las reacciones enantioselectivas más ampliamente conocidas y aplicable en la formación de enlaces carbono-carbono, debido a que se pueden utilizar una variedad de aceptores y donadores que conducen a productos con una alta actividad estereoscópica. En la exploración de nuevos organocatalizadores, fueron sintetizados organocatalizadores con uno, dos y tres centros quirales, estos organocatalizadores fueron evaluados en la reacción de adición de Michael de acetona a *p*-metoxinitroestireno con rendimientos que van del 18 al 99% y *ee* de 51 a 99%.

***Keywords*:** Michael, Organocalizadores, Enantioselectiva, Catalíticas, Bifuncional

Introducción

La reacción de Michael usando organocatalizadores quirales, es una de las más eficientes y en general una de las reacciones enantioselectivas más ampliamente conocidas y aplicable en la formación de enlaces carbono-carbono esto es porque se pueden utilizar una variedad de aceptores y donadores que conducen a productos con una alta actividad estereoscópica [1]. Diseñar organocatalizadores como imitadores de enzimas para catalizar la reacción de Michael ha sido un desafío para los químicos orgánicos sintéticos [2]. A lo largo de los años, se han empleado varias clases de organocatalizadores bifuncionales-quirales en la adición de enantioselectiva de Michael, tales como tioureas, alcaloides de cinchona, derivados de prolina y sulfonamidas. (Figura 1).

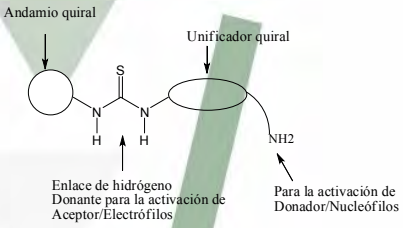


Figura 1. Organocatalizador Bifuncional

Recientemente nuestro grupo de investigación ha reportado una serie de nuevos organocatalizadores multifuncionales que involucran, tanto el donante de hidrógeno como la interacción supramolecular entre un halógeno (Br, Cl) con el oxígeno aceptor de Michael, mejorando así los rendimientos y las actividades enantioselectivas (Figura 2) [3].

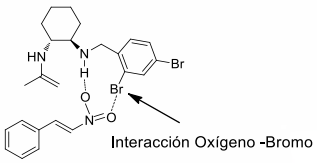
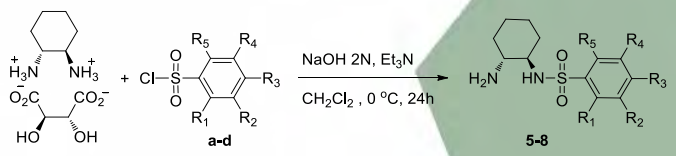


Figura 2. Estado de Transición de la interacción no-covalente con el donador de hidrógeno

Los organocatalizadores presentados en el trabajo previo, se sintetizaron mediante la siguiente reacción general y se obtuvieron las monosulfonamidas **5-8** [3].



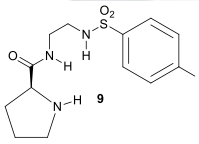
Compuesto	R	Compuesto	R
a, 5	R_1=R_3= Cl, R_2=R_4=R_5=H	**c, 7**	R_1=R_5= Cl, R_2=R_3=R_4=H
b, 6	R_1=R_4= Cl, R_2=R_3=R_5=H	**d, 8**	R_1=R_4= Br, R_2=R_3=R_5=H,

Se realizaron pruebas catáliticas en la adición de Michael de acetona a *p*-metoxinitroestireno con los organocatalizadores de tipo monosulfonamida obteniendo rendimientos que van del 82 al 92% y *ee* de 69 al 87%.

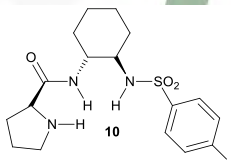
En la exploración de los nuevos organocatalizadores, se propone como hipótesis que el aumentar el número de donadores de hidrógeno, el aceptor de Michael se unirá con mayor firmeza a los nuevos organocatalizador diseñados y, por lo tanto, se obtendrá una conformación más favorable para un ataque nucleofílico, mejorando la enantioselectividad. Adicionalmente, el aumento en el número de los centros quirales en el organocatalizador puede conducir a un estado de transición con mayor quiralidad y por lo tanto, inducir mayor enantioselectividad.

Discusión de Resultados

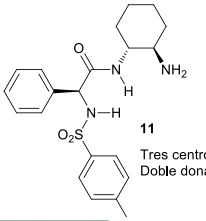
Para probar la hipótesis, se sintetizaron organocatalizadores ópticamente puros (**9-14**) con doble capacidad de enlace de hidrógeno y con mayor número de centros quirales.



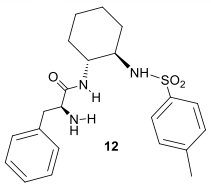
Un centro quiral
Doble donador de hidrógeno



Dos centros quirales
Doble donador de hidrógeno

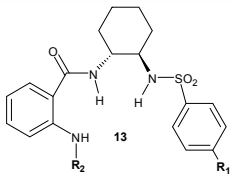


Tres centros quirales
Doble donador de hidrógeno



12

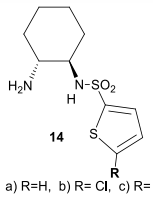
Tres centros quirales
Doble donador de hidrógeno



13

Dos centros quirales
Doble donador de hidrógeno

	R_1	R_2
a)	CH_3	H
b)	CH_3	CH_3



14

a) R=H, b) R= Cl, c) R= Br

Dos centros quirales
Un donador de hidrógeno
Interacción supramolecular con el azufre

Para probar la eficiencia de los organocatalizadores **9-14**, se realizaron pruebas catalíticas en la reacción de Michael de acetona a *p*-metoxinitroestireno, se obtuvieron rendimientos que van de 18 al 99% y ee de 51 al 99%

En la adición de Michael de acetona a la nitroolefina, el organocatalizador **9** con un solo centro quiral en la prolina, tuvo un rendimiento moderado (85% y un *ee* de 75%), sin embargo, en el organocatalizador **10** con dos centros quirales, se observa que aumenta el rendimiento al 92% y el *ee* a 91%. Resulta interesante que, el organocatalizador **11** con tres centros quirales, produjo un buen rendimiento (89%) y un *ee* de 85%. Por otra parte, el catalizador **12**, también con tres centros quirales, no mejoró, obteniéndose un rendimiento del 18% y un *ee* de 51%. El bajo rendimiento y la regular enantioselectividad del catalizador **12** probablemente se deben a que la amina primaria del activador nucleófilo está unida a una cadena conformacionalmente flexible, mientras que el catalizador **11** tiene el activador unido rígidamente al anillo de ciclohexano. Con los organocatalizadores **13a** y **13b** utilizando DMSO como disolvente se obtuvieron excelentes resultados, rendimientos mayores del 95% y ee de 99%.

Materiales y métodos

Los organocatalizadores fueron caracterizados por Espectrometría de Masas, RMN ^{1}H y RMN ^{13}C, y fueron evaluados en la reacción de adición asimétrica de Michael de acetona a *p*-metoxinitroestireno.

Conclusion

Los resultados obtenidos con los organocatalizadores **9-14** indican que el catalizador al tener varios hidrógenos para donar puede tener interacciones del tipo no-covalente con los átomos de los sustratos en una reacción de adición de Michael provocando que la energía en el estado de transición baje y mejore el rendimiento y enantioselectividad de los productos finales. Al tener más centros quirales en la cavidad quiral también puede aumentar la enantioselectividad del producto final.

Referencias

1. Sibi, M.; Manyem, S. Tetrahedron **2001**, 56, 8033–8061; (b) Jha, S. C.; Joshi, N. N. ARKIVOC **2002**, vii, 167–196.
2. Somanathan, R.; Chávez, D.; Servín, F. A.; Romero, J. A.; Navarrete, A.; Parra-Hake, M.; Aguirre, G.; Anaya de Parrodi, C.; González, J. Curr. Org. Chem. **2012**, 16, 2440–2461
3. Romero, J. A.; Navarrete A.; Servín F. A.; Madrigal, D.; Cooksy, A. L.; Aguirre, G.; Chávez, D.; Somanathan, R. Tetrahedron Asymm.**2014**, 25, 997-1001.

CARACTERIZACIÓN DE NANO/MICRO PARTÍCULAS POLIMÉRICAS GENERADAS A PARTIR DE ELECTROHILADO

Ambriz-Torres, Jael Madaí [(1)]*; Domratcheva-Lvova, Lada [(2)]; Contreras-Navarrete, José de Jesús[(1)]; Gutiérrez-García, Carmen Judith [(1)]; García-Ruiz, Diana Litzajaya [(2)]; Guzmán-Fuentes, Jaime Abraham [(1)]; Granados-Martínez, Francisco Gabriel [(3)]; Flores-Ramirez, Nelly [(2)].

[(1)]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Morelia, División de estudios de Posgrado e Investigación,[(2)]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, [(3)]UNAM Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, E-mail: jaelmadai_89@hotmail.com*

Abstract:

Entre una variedad de tecnologías para la preparación de nanofibras, el electrohilado está evolucionando rápidamente hacia un proceso simple, que es capaz de formar diversas morfologías debido a su flexibilidad, funcionalidad y simplicidad. En el presente estudio, se generaron principalmente partículas con morfología aperlada (beads) y en menor cantidad se obtuvieron fibras poliméricas, a través de la técnica de electrohilado. Las estructuras se caracterizaron mediante SEM y espectroscopía Raman. En algunos estudios los beads se han reportado como subproductos o estructuras no deseables, descartando su uso. En los últimos años, con las crecientes ventajas de las nano y micro-nanoestructuras, algunos investigadores han notado características únicas y han descubierto su aplicabilidad en diversas áreas, gracias a sus propiedades.

***Keywords*:** beads, electrohilado, PMMA

Introducción

Frecuentemente las partículas conocidas como beads (morfología aperlada), generadas a partir de la técnica de electrohilado, empleada para la obtención de fibras o hilos, se han considerado como subproductos y generalmente se han atribuido a estructuras con propiedades perjudiciales, optando por descartarlas. Este tipo de nano/micro partículas (beads) recientemente ha llamado la atención, ya que se considera que presentan aplicaciones prometedoras en muchos campos, incluida la ingeniería de tejidos y la administración de fármacos. Los beads presentan cierta microporosidad, haciéndolas aplicables también en la filtración de aire/agua, entre otras.

El proceso de electrohilado se basa en la aplicación de un campo eléctrico elevado a una solución de polímero o polímero fundido. Hay tres componentes básicos que incluyen un dispositivo de suministro de alto voltaje, un depósito con una punta capilar (jeringa) para la solución y un colector metálico. El electrohilado produce fibras u otras morfologías (partículas beads) con diámetros que van desde la escala nanométrica hasta la micrométrica cuando la fuerza electrostática se aplica sobre soluciones poliméricas. La morfología final después de un proceso de electrohilado, depende de las variables implicadas, tales como: características del polímero, solución polimérica, velocidad

de la fuente alimentación, voltaje, distancia entre la aguja y el colector, entre otros. En este estudio se caracterizaron algunas partículas (beads) de polimetilmetacrilato (PMMA), generadas durante un proceso de electrohilado. Se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en donde se observaron principalmente estructuras con diámetros variados, mediante espectroscopía Raman se detectaron las bandas características del PMMA [1,2].

Materiales y métodos

En el método de electrohilado, se disolvió PMMA en 5 mL de acetona. La solución se introdujo en una jeringa, misma que se colocó en una bomba inyectora. Finalmente, la solución se extruyó a través de la aguja de la jeringa y se expulsó con alto voltaje (30 kV) a un flujo constante de 4.2 mL/ h. Los beads resultaron de la evaporación del disolvente y fueron depositados en un colector rotatorio de aluminio.

Resultados y discusión

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó la morfología obtenida de las estructuras de PMMA, despúes de aplicar la técnica de electrohilado. Principalmente se generaron morfologías semiredondas, aperladas (mostrada representativamente por la flecha roja de la figura 1 a), además de que mostraron apariencia porosa como puede apreciarse en la Figura 1 (b). También se formaron fibras en una mínima cantidad (zonas principales señaladas con círculos azules, figura 1 a). Imágenes de SEM se analizaron mediante ImageJ para tener una estimación del tamaño de partículas. De acuerdo a los resultados se obtuvo 68% de partículas en forma de beads con tamaños de aproximadamente 693 nm – 2400 nm, 17% de partículas en forma de beads con tamaños de 3115 nm – 8385 nm y 15% de partículas con morfología de fibras con tamaños estimados de 230 nm – 309 nm. Hay diversas variables durante el proceso de electrohilado que promueven cierta predominancia en la forma final de las estructuras, así como en el tamaño de las mismas [3,4].

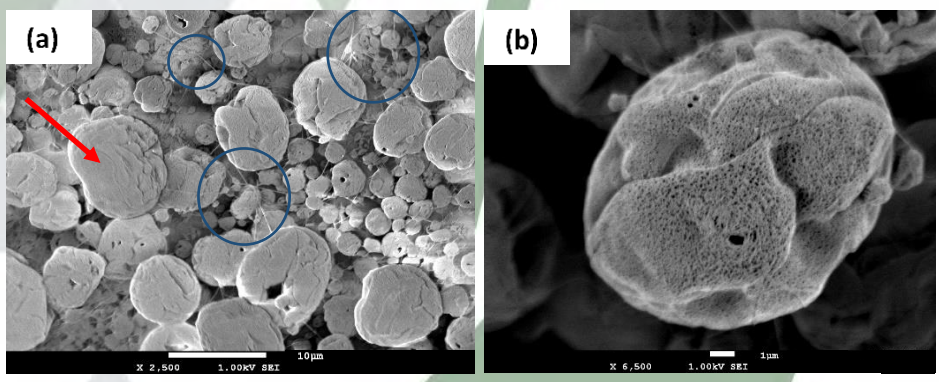


Figura 1. Estructuras de PMMA formadas por el electrohilado: a) 2500 X, b) 6500 X.

Mediante espectroscopía Raman se determinaron las bandas características de PMMA, ubicándose en 2942 cm^{-1} el pico más prominente, debido a la vibración de estiramiento C – H. Otras bandas fueron observadas en 604, 813, 973, 1447, 1728, 1736, cm^{-1}, lo cual concuerda con otras investigaciones [5].

Conclusiones

La técnica de electrohilado ha resultado ser versátil para generar estructuras con diversas morfologías (fibras, esferas, partículas en forma de perlas o beads), dependiendo de los parámetros implicados del proceso, solución, polímero, etc. En este estudio se obtuvieron nano/micro partículas de PMMA, de diferentes tamaños en las cuales se observó porosidad, de acuerdo a las micrografías de SEM. A través de Raman se detectaron las bandas típicas del PMMA. Este tipo de estructuras han sido estudiadas recientemente debido a sus excepcionales propiedades y aplicabilidad en diversas áreas.

Agradecimientos

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Tecnológico Nacional de México, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y CONACyT México

Referencias

1. Li, D.; Wang, M.; Song, W.-L.; Yu, D.-G.; Bligh, S.W.A. *Biomolecules*. **2021**, *11,* 635.
2. Zhao, H.; Chi, H.; *IntechOpen,*.**2018**, 5, 88-111.
3. Mazoochi, T.; Hamadanian, M.; Ahmadi, M.; Jabbari, V. *Int. J. Ind. Chem.* **2012**, *3*, 2-8.
4. Suresh, S.; Becker, A.; Glasmacher, B.; *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 2-15.
5. Thomas, K. J. et al. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2008**, *10,* 2-4.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN EN CATÁLISIS ASIMÉTRICA DE COMPLEJOS DE COBRE(II) CON LIGANTES TIPO BASE DE SCHIFF DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS

Iván Fernando Chávez Urías[1*], Fernando Rocha Alonzo[2], Enrique Fernando Velázquez Contreras[1], Rocío Sugich Miranda[2], Felipe Medrano Valenzuela[2]

[1] *Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON.*
[2] *Departamento de Ciencias químico Biológicas, UNISON.*
**Correo-e: Ivan.fcu.95@gmail.com*

Resumen: En este trabajo se presenta la síntesis de nueve ligantes tipo base de Schiff a través de la condensación de derivados del salicilaldehído y los aminoácidos glicina, L-fenilalanina y L-serina. La formación de ligantes y complejos fue establecida mediante espectroscopia de infrarrojo, ultravioleta-visible y resonancia magnética nuclear. La evidencia experimental sugiere que todos los complejos presentan una geometría de coordinación plano cuadrado. Se evaluaron como catalizadores en la ciclopropanación de estireno. Se encontró que los complejos evaluados descomponen al diazoacetato de etilo, el primer paso en el proceso catalítico. La cromatografía de gases acoplada a masas confirmó la formación de los ciclopropanos esperados de forma diasteroselectiva en al menos uno de los ensayos.

***Palabras clave*:** Base de schiff, complejos de cobre, ciclopropanación, catálisis.

Introducción

Durante los últimos años, el interés de parte de la industria química hacia la obtención de productos enantioméricamente puros ha ido en aumento, esto debido a la gran cantidad de compuestos biológicamente activos que cuentan con centros quirales en su estructura y que su actividad se encuentra directamente ligada a alguno de los enantiómeros en particular[1]. Por ello la búsqueda de métodos para obtener compuestos enantioméricamente puros ha cobrado interés de parte de la comunidad científica.

En este trabajo es de interés la síntesis de compuestos derivados del ciclopropano, de gran importancia en diversos sectores de la industria, dada su versatilidad y su amplia gama de actividades biológicas, como lo es su actividad antibiótica, antiviral y su actividad insecticida.[2,3]

Para la síntesis de este tipo de compuestos el método mayormente utilizado es la ciclopropanación de olefinas con compuestos diazo catalizada por complejos de metales de transición con ligantes quirales, esta ruta es especialmente atractiva dada la posibilidad de obtener ciclopropanos quirales con orientación específica.[4]

Resultados y discusión

Como primer indicio de formación de ligantes y complejos se observa casi de manera inmediata, un cambio de coloración, de incoloro a amarillo al añadir el aldehído para ligantes y de amarillo a verde al agregar el sulfato de cobre para complejos; se logran apreciar tanto para ligantes como complejos bandas alrededor de 250 nm, asignada a transiciones π-π* presentes debido al sistema conjugado del grupo fenilo, ademas de una banda con $\lambda_{max\ promedio}$= 350 nm asignada a transiciones n-π*, dada la presencia del nitrógeno de la base de Schiff, ademas, unicamente en complejos, una banda con $\lambda_{max\ promedio}$= 666 nm asignada a transiciones d-d, asociada a la formación del complejo (Pridmore, 2020).

En cuanto a la caracterización por espectroscopia de RMN, para el esqueleto general de ligantes, se logran observar señales a cercanas a 4.00 ppm asignadas a hidrógenos del grupo metileno, picos de 6.50 ppm a 7.20 ppm asignadas al anillo aromático, señales cercanas a 8.30 ppm se asignaron al protón del grupo imina y por último la señal del hidrógeno del hidroxilo fenólico (H_G) se encuentra cercana a 14.00 ppm.

En los espectros de IR se pueden observar la presencia de una banda ancha cerca de los 3300 cm^{-1} asignada a la vibración de grupos O–H; se ha observado en estudios previos que en la formació de este tipo de complejos, el grupo O–H fenó ico se encuentra desprotonado, por lo que la presencia de esta banda sugiere, que en la estructura hay presencia de una molecula de agua en la esfera de coordinación. En el complejo se puede observar que las bandas dadas por la vibración de estiramiento C=O y C=N se encuentran con un ligero desplazamiento hacia numeros de onda inferiores, lo cual es indicativo de la coordinación al centro metálico.

La evaluación catalítica se llevo a cabo dando seguimiento a la desaparición de la banda N≡N del EDA, una vez concluída la reacción se realizo la evaluacion de un complejo por cromatografía de gases, dando como resultado una relacion *trans/cis* cercana a 100/0, ademas, el resultado de la cromatografia se analizo por un espectro de masa confirmando la formación del ciclopropano.

Materiales y metodos

Síntesis De Los Ligantes Tipo Base De Schiff

A un matraz bola se agregó 1 mmol de aminoácido y 1 mmol de metóxido de sodio y en 20 mL de metanol; se mantuvo a reflujo durante una hora para posteriormente agregar 1 mmol del aldehído en 10 mL de metanol. Se mantuvo el reflujo y agitación por un periodo de 24 horas más, al compuesto obtenido se le realizaron analisis de RMN, Uv-Vis e IR.

Síntesis De Los Complejos De Cobre(II)

El producto de la reacción anterior se disolvió en 20 mL de metanol y se colocó en un matraz de fondo redondo a reflujo; posteriormente se le añadió una cantidad equimolar de sulfato de cobre(II) pentahidratado disuelto en 10 mL de metanol y se mantuvo reaccionando por un periodo de 24 horas, el resultado fue analizado por espectroscopía IR y UV-Vis

Evaluación De Los Complejos De Cobre(II) En Ciclopropanación De Olefinas

En un matraz de tres bocas, bajo atmósfera de nitrógeno, se agregaron 5% mmol del complejo a evaluar disuelto en 2 mL de 1,2-dicloroetano, posteriormente se adicionó 1 mL de estireno. Con ayuda de una bomba de inyección, se añadieron de forma controlada durante seis horas 100 μL de diazoacetato de etilo (1 mmol) disuelto en 2.8 mL de 1,2-dicloroetano. Una vez concluida la adición del diazoacetato, se mantuvo la mezcla reaccionando a temperatura ambiente durante aproximadamente 96h el resultado de esta reacción fue analizado por cromatografía de gases.

Conclusiones

Se síntetizaron ligantes tipo base de Schiff derivados de los aminoácidos glicina, *L*-fenilalanina y *L*-serina con 5-clorosalicilaldehído, 5-metilsalicilaldehído y 5 nitrosalicilaldehído, dando un total de nueve ligantes y sus respectivos complejos de cobre, con rendimientos para los ligantes del 85% al 96% y para los complejos del 72% al 81%.

En cuanto a su actividad como catalizador, todos los complejos evaluados descomponen al diazoacetato de etilo, el primer paso en el proceso catalítico, sin embargo, solamente se ha podido demostrar que uno de los complejos conduce a la formación de ciclopropanos.

Referencias

1. Fabro, S., Smith, R. L., & Williams, R. T. (1967). Toxicity and teratogenicity of optical isomers of thalidomide. *Nature*, *215*(5098), 296.
2. Ciammaichella, A., Cardoni, V., Leoni, A., & Tagliatesta, P. (2016). Rhodium Porphyrin Bound to a Merrifield Resin as Heterogeneous Catalyst for the Cyclopropanation Reaction of Olefins. *Molecules*, *21*(3), 278
3. Kumar, A. (2013). Brief review on cyclopropane analogs: synthesis and their pharmacological applications. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, *5*(1), 467-472.
4. Noyori, R., Takaya, H., Nakanisi, Y., & Nozaki, H. (1969). Partial asymmetric synthesis of methylenecyclopropanes and spiropentanes. *Canadian Journal of Chemistry*, *47*(7).

SÍNTESIS VÍA RAFT DE POLI(DEGMA–*co*-OEGMA)-*b*-POLI(DEAEM) COMO SISTEMAS AUTOENSAMBLADO SENSIBLE AL pH Y A LA TEMPERATURA

López-Calvo, Ángela María [(1)]; Licea-Claverie, Ángel [(1)]; Ramírez-Jiménez, Alejandro [(2)] *

[(1)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22454 Tijuana, B.C. México*

[(2)] *Cátedras CONACyT- Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22454 Tijuana, B.C. México*

E-mail: alejandro.ramirezj@tectijuana.edu.mx

Resumen:

Se ha sintetizado un copolímero en bloques vía polimerización RAFT. Se evaluó su comportamiento estímulo-respuesta mediante el punto de turbidez (T_{cp}) como respuesta a la temperatura, y se evaluó el efecto del pH mediante cambios de diámetro hidrodinámico (D_h) del copolímero autoensamblado en soluciones acuosas. Los resultados mostraron que la respuesta del copolímero depende de su composición y del medio de dispersión, con una T_{cp} de 37 °C en PBS a pH 7.4 y un D_h inferior a 100 nm a esa temperatura; por lo que es un copolímero con potencial para el cargado de un fármaco hidrofóbico, es decir para ser empleado como nanoacarreador.

***Palabras claves*:** Copolímeros en bloques; polímeros inteligentes; micelas; polimerización RAFT.

Introducción

El cáncer es una enfermedad con un alto índice de mortandad de acuerdo a lo documentado por la Organización Mundial de la Salud.[1] El cáncer puede ser tratado con agentes terapéuticos, sin embargo; para que el tratamiento sea eficaz se requiere que el agente terapéutico se dirija hacia la célula diana, este proceso se ha evaluado por medio de nanoacarreadores. Algunos nanoacarreadores se componen de polímeros que pueden presentar un comportamiento sensible frente un cambio físico o químico, se les denomina como polímeros inteligentes.[2]

Los polímeros inteligentes pueden estructurarse por copolímeros anfifílicos y sintetizados por la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT), que permite obtener polímeros con pesos moleculares controlados y dispersidades bajas ($Đ$).[3]

Los copolímeros anfifílicos pueden generar micelas poliméricas que son útiles en el transporte de fármacos hidrófobos que se pueden administrar en un ambiente acuoso. Se han reportado trabajos donde las micelas con base en copolímeros con monómeros derivados de metacrilatos de oligoetilenglicol, presentan una temperatura de transición de fase (T_{cp}) y una reversibilidad completa de esta transición térmica.[4] Por otra parte, otros trabajos han mostrado que segmentos

hidrófobos conformados por el monómero de metacrilato de 2-(dietilamino)etilo (DEAEM) muestran sensibilidad a cambios en el pH. Estas características de sensibilidad frente a un cambio de temperatura y/o pH en el ambiente circundante en dispersiones, permiten la liberación de un fármaco cargado en dicho sistema.[5] Los fármacos empleados actualmente en el tratamiento contra el cáncer y al ser cargados en copolímeros anfifílicos, son potencialmente efectivos en inhibir la multiplicación de las células tumorales; además pueden ayudar a evitar efectos secundarios; de allí la importancia del estudio de este tipo de nanoacarreadores de estructura tipo micela de copolímeros anfifílicos sensibles a estímulos.

Materiales y métodos

El copolímero se obtuvo mediante la técnica de polimerización RAFT, empleando un agente de transferencia de cadena tipo tritiocarbonato (Ácido 5-amino-4-metil-5-oxo-4-(propil sulfaniltiocarbonil sulfanil) pentanoico (CPP-$CONH_2$)) y como iniciador 4,4,-azobis(ácido 4-cianovalérico) ACVA en una relación (400:5:1). Para el copolímero en bloques se empleó el copolímero compuesto por metacrilato de oligo(etilenglicol) metil éter (OEGMA) (PM = 300 g mol^{-1}) y metacrilato de dietilenglicol metil éter (DEGMA) como macro-CTA y como iniciador ACVA, bajo las condiciones de reacción de atmósfera inerte en tetrahidrofurano (THF) y durante 4 h, se realizó la polimerización con DEAEM para la obtención del copolímero en bloque. La evaluación de los agregados se llevó a cabo en buffer de fosfatos a pH 7.4, a concentración de 2.0 mg mL^{-1}.

Resultados y discusión

Se obtuvo un copolímero conformado por poli(DEGMA-*co*-OEGMA) y copolímeros en bloques de poli(DEGMA-*co*-OEGMA)-*b*-poli(DEAEM). Los resultados obtenidos del copolímero y copolímero en bloques se evidencian valores del M_n (g mol^{-1}) cercanos al valor teórico ($M_{n,\ Theo}$ (g mol^{-1})) con $Đ$ cercanas a 1.3 con porcentajes de conversión superiores al 75% (conv. [%]) (Tabla 1). Las ecuaciones y metodologías empleadas se describen por Ramírez-Jiménez, A. et al[5].

Tabla 1. Análisis del M_n de copolímero y copolímero en bloques

Polímeros [a]	mol % [a]		$M_{n,\ theo}$ [g mol^{-1}]	$M_{n,\ GPC}$ [g mol^{-1}]	$Đ$	conv. [%]
(D-*co*-O)$^{68:32,\ mol\ \%}$	D (70)	O (30)	18023	26862	1.3	82
(D_{118}-*co*-O_{55}) -*b*-DEA_{61}	D:O (70:30)	DEA (100)	45568	38330	1.4	83

[a] D, O y DEA corresponden a DEGMA, OEGMA y DEAEM, respectivamente.

Los resultados mediante dispersión de luz dinámica (DLS) muestran la variación del tamaño por medio del D_h en relación a la temperatura y cómo este a su vez cambia al variar el pH del medio (Figura 1). La T_{cp} a condiciones de 2 mg ml^{-1} y en solución de PBS pH 7.4 es de 37 ºC y para el copolímero en bloques es de 37.5 ºC, la T_{cp} muestra como las interacciones de los segmentos

hidrófilos-hidrófobos es dependiente del segmento termosensible correspondiente al poli(DEGMA-*co*-OEGMA) (Fig. 1a). Las cadenas libres correspondientes al poli(DEGMA-*co*-OEGMA) muestran un D_h en solución de 11 nm. Para el copolímero en bloques del poli(DEGMA-*co*-OEGMA)-*b*-poli(DEAEM) el D_h responde a cambios en el pH a una concentración constante, a pH bajos el grupo amina presente en el DEAEM se protona provocando que el bloque del poli(DEAEM) adquiera un comportamiento hidrofílico; por lo tanto a pH inferiores a 6.0 se desestabiliza el agregado formado mostrando dos distribuciones de tamaño (Fig. 1b) mientras que a pH de 7.4 forma agregados a valores cercanos a 100 nm.

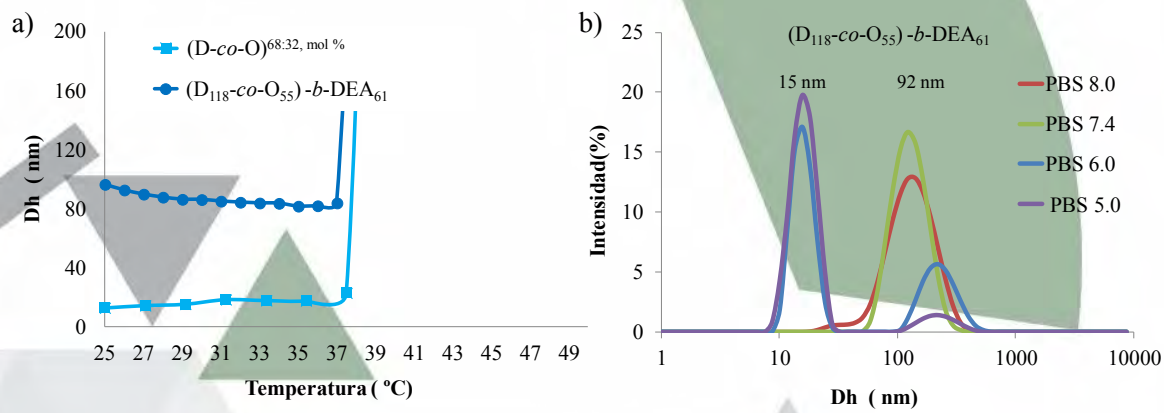


Figura 1. Efecto de la temperatura y el pH en el copolímero y copolímero en bloques

Conclusiones

Se sintetizó un copolímero y un copolímero en bloques por la metodología RAFT, con pesos moleculares cercanos al teórico y dispersidades bajas, que demostraron una respuesta frente a un cambio de la temperatura y/o el pH. Además, se evidenció la formación del agregado formado mediante las interacciones del copolímero en bloques anfifílico en solución acuosa lo que ratifica la importancia del estudio de este tipo de estructuras para ser empleadas como nanoacarreadores de moléculas hidrofóbicas.

Agradecimientos: Este proyecto es apoyado por TecNM-11161.21-P.

References

1. International agency for research on cancer WHO. **2020**; Vol. 419.
2. Spiegel, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*.
3. Montoya-Villegas, K. A.; Licea-Claverie, Á.; Zapata-González, I.; Gómez, E.; Ramírez-Jiménez, A. *J. Polym. Res.* **2019**, *26*, 70–81.
4. Ramírez-Jiménez, A.; Montoya-Villegas, K. A.; Licea-Claverie, A.; Gónzalez-Ayón, M. A. *Polymers (Basel).* **2019**, *11*, 1657.
5. Guiyou, W.; Lingmei, Z. Synthesis. *React. Funct. Polym.* **2016**, *107*, 1–10.

ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PRESENTES EN AGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO FLOCULANTES POLIMÉRICOS EN BASE A QUITOSANO

De Paz-Arroyo, Gonzalo [(1)]; Licea-Claverie, Angel [(1)*]; Picos-Corrales, Lorenzo A.[(2)]

[(1)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22454 Tijuana, B.C. México.*
Email: aliceac@tectijuana.mx

[(2)] *Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Ciudad Universitaria, 80013 Culiacán, Sinaloa, México.*

Resumen: Debido al incremento de la contaminación con nanomateriales en aguas residuales, en el siguiente proyecto se planteó la floculación de nanopartículas de oro estabilizadas con poli(N-vinilpirrolidona) (PVP-AuNP) y las análogas de plata (PVP-AgNP), utilizando floculantes poliméricos en base a quitosano, con injertos de poli(N-vinilcaprolactama)(PNVCL). Se encontró que la dosis óptima para remover la turbidez de agua sintética a 150 y 250 NTU utilizando caolín, es un mgL^{-1} de polímero. Los primeros resultados de floculación utilizando como contaminante PVP-AuNP demuestran una alta eficiencia de eliminación, a una concentración de 1 mgL^{-1} de polímero, y un primer ensayo de floculación de PVP-AgNp demostró una remoción al rededor del 80 % con quitosano.

***Palabras clave*:** Quitosano, Nanopartículas, Floculación, Tratamiento de aguas.

Introducción

El desarrollo de la nanotecnología ha traído, indudablemente, grandes beneficios a nuestra sociedad, sin embargo el incremento de la contaminación por nanopartículas es cada vez mayor, principalmente porque se han utilizado para hacer una larga lista de productos de consumo, desde semiconductores y microelectrónica hasta productos cotidianos como alimentos, productos para el cuidado personal, textiles, recubrimientos, pinturas y pigmentos.[1] En última instancia todos estos productos fabricados con nanopartículas escaparán al medio ambiente, particularmente a través de las corrientes de aguas residuales municipales después de su uso [2].

La floculación es una forma eficaz de eliminar las partículas y micropartículas cargadas de las aguas residuales. Este proceso y los factores contribuyentes se han evaluado recientemente para el quitosano como floculante, el cual es biodegradable y puede aplicarse como un coagulante/floculante ecológico en el tratamiento de aguas residuales.

Resultados y discusión

Se realizaron pruebas de precipitación y floculación de nanopartículas de oro, donde se puede observar en la **Figura 1**, que las PVP-AuNP se mantienen dispersas y estables en agua. En cuanto a los estudios de floculación con los polímeros se puede observar en dicha figura, que en todos los casos hay una remoción por encima del 90%, pero si tomamos en cuenta que precipitan un porcentaje mínimo en agua, la eficiencia de remoción pudiera considerarse cerca del 80±3%. La alta eficiencia presentada podría ser por múltiples factores entre los que destacan que a un pH 7 las PVP-AuNP presentan carga superficial negativa (-21.3 mV), mientras que los polímeros como se ha reportado presentan carga superficial positiva, por lo tanto, la neutralización de cargas es uno de los mecanismos de floculación más predominante.

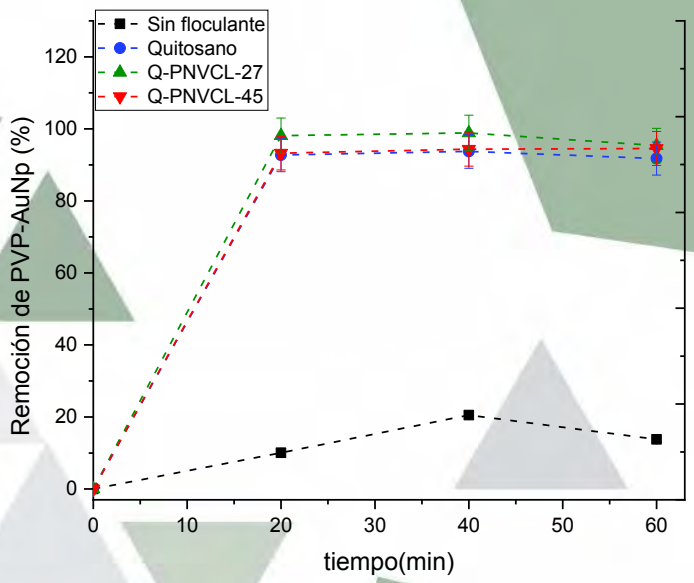


Figura 1. Remoción de 1.33 ppm de PVP-AuNp, de agua residual sintética con turbidez inicial de 147 NTU a pH 7.1 ± 0.05, con 1 mgL^{-1} de floculante.

En la **Figura 2** se logra observar de igual manera como precipitan las PVP-AgNP y una primera prueba de floculación con quitosano, donde al tener las nonopartículas de plata carga superficial negativa (17.4 mV), el mecanismo de floculación podría atribuirse por neutralización de carga, con una eficiencia de remoción alrededor del 80±3%. Cabe mencionar que la cuantificación de PVP-AgNp y AuNP, se realizaron por ICP-OES después de tomar 1 mL de muestra del sobrenadante y realizar diluciones en H_2O de 1 a 5 mL.

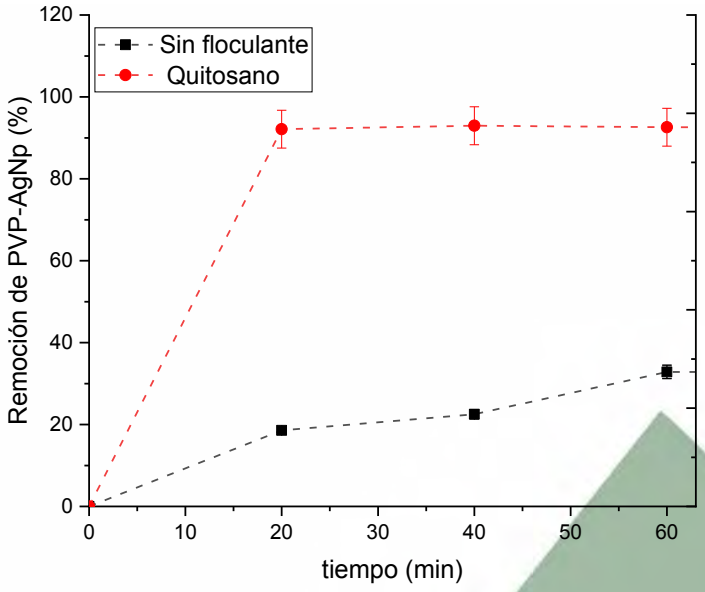


Figura 2. Remoción de 1.39 ppm de PVP-AgNp, de agua residual sintética con turbidez inicial de 147 NTU a pH 7.1 ± 0.05, con 1 mgL^{-1} de quitosano.

Materiales y métodos

N-vinilcaprolactama (NVCL, 98%, Sigma Aldrich), N-(3-dimetilaminopropil)-N'-(etilcarbodiimida hidroclorada) (EDC, Sigma Aldrich), N-hidroxisuccinimida (NHS, Sigma Aldrich), 4,4'-azobis (ácido cianovalérico) (ACVA, 98%, Sigma Aldrich), quitosano de peso molecular medio (Sigma Aldrich), $HAuCl_4$ (Sigma Aldrich), $NaBH_4$ (Sigma Aldrich).

La Síntesis de quitosano injertado con PNVCL se realizó por el método *grafting to*, partiendo de quitosano de peso molecular medio con PNVCL preparada vía polimerización por radicales libres utilizando ACVA como iniciador utilizando para el injerto como catalizador EDC, en combinación con NHS de acuerdo a la literatura[3]. Las PVP-AgNp y PVPAuNP se prepararon por el método de Turkevich. Las pruebas de floculación en agua sintética se realizaron por hasta 1 hora por triplicado.

Conclusiones

- La dosis utilizada para los floculantes fue determinada después de realizar un barrido de concentración para eliminación de turbidez.
- El quitosano, como el quitosano injertado con PNVCL de diferente peso molecular, fueron eficientes en la eliminación de PVP-AuNp.
- El quitosano removió el 80±3% de PVP-AgNP, los estudios con quitosano injertado con PNVCL están en proceso.

Agradecimientos: Esta investigación ha sido financiada por el Tecnológico Nacional de México con el proyecto (TecNM-7604.20-P).

Referencias

1. McGillicuddy, E.; Murray, I.; Kavanagh, S.; Morrison, L.; Fogarty, A.; Cormican, M. *Sci. Total Environ*. **2017**, *575*, 231–246
2. Zhao, J.; Lin, M.; Wang, Z.; Cao, X.; Xing, B. *Environ. Sci. Technol*. **2020**, 1–36.
3. Hermosillo-Ochoa, E.; Picos-Corrales, L.; Licea-Claverie, A. *Sep. Purif. Technol*. **2020**, *258*, 1-10.

SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE SULFURO DE ZINC DOPADOS CON MANGANESO Y RECUBIERTOS CON ANÁLOGOS DE HMTA, POR MEDIO DE LA TÉCNICA ASISTIDA POR MICROONDAS.

Anaya-Rios, Angel; Rodriguez-Estrada, Adrián; Rivero, Ignacio A.*
Centro de Graduados e Investigación Química. Instituto Tecnológico de Tijuana
Email: irivero@tectijuana.mx

Abstract: Fue sintetizada una biblioteca de análogos de hexametilentetramina (HMTA) para su utilización en la síntesis de nanocristales de sulfuro de zinc dopados con manganeso, por medio de la técnica asistida por microondas. Esta técnica supone ventajas diversas sobre las síntesis convencionales, entre las que destacan: calentamientos homogéneos de las muestras, rendimientos mayores, costos y tiempos de reacción menores. Se caracterizaron los nanocompuestos sintetizados por medio de IR, RMN, FESEM y EDS. Los resultados obtenidos corroboraron la obtención de nanocristales de ZnS:Mn así como el recubrimiento logrado con los análogos HMTA-C6, HMTA-C7 y HMTA-C8.

***Keywords*:** Análogos de HMTA, nanocristales ZnS:Mn, síntesis por microondas, materiales semiconductores, recubrimiento.

Introduccción

Desde 1994, las nanoestructuras de ZnS dopadas empezaron a generar especial atención, debido a sus potenciales aplicaciones derivadas de sus propiedades ópticas, físicas y químicas; entre ellas, ser un material semiconductor que puede ser utilizado en la fabricación de pantallas, diodos emisores de luz y películas delgadas electroluminiscentes.[1] Por otro lado, la hexametilentetramina (HMTA) es una amina terciaria cíclica-tetradentada no tóxica, soluble en agua y no iónica, que sirve como reactivo complejante y pasivante[2,3], convirtiéndola en un recubrimiento estabilizante prometedor.

Entre los nanomateriales de zinc, destaca el trabajo de Bhojya Naik y colaboradores[4] sobre las propiedades estructurales y ópticas de nanocristales de ZnS:Mn con recubrimiento de concentraciones diversas de HMTA como agente estabilizador, de manera asistida por microondas. Mostrando estabilidad y luminiscencia mayores con respecto a las nanoestructuras sin HMTA.

En esta investigación, se sintetizaron nanocristales de ZnS:Mn recubiertos con 3 análogos distintos de HMTA mediante la técnica asistida por microondas. Se caracterizaron los nanocompuestos sintetizados mediante FESEM y EDS, corroborando la obtención de cristales de ZnS:Mn y su recubrimiento con los análogos de HMTA.

Métodos y materiales

Fueron utilizados químicos de alta pureza para la síntesis de nanocristales de ZnS:Mn con los recubrimientos de análogos de HMTA: Hexaldehído, heptaldehído, octaldehído, agua destilada,

cianuro de potasio (KCN), carbonato de amonio ($(NH_4)_2\ CO_3$), metanol, etanol, ácido clorhídrico (HCl), cloruro de zinc ($ZnCl_2$), Acetato de manganeso ($Mn(C_2H_3O_2)_2•4H_2O$) y Tiourea (CH_4N_2S). Asimismo, fueron usados agitadores magnéticos, una micropipeta de 1000µL, plancha de agitación, tubos de ensayo para microondas, vaso de precipitado 50mL, viales de cristal 20mL y filtros de papel.

La síntesis fue llevada a cabo preparando muestras en tubos de ensayo para microondas de 3mL. Se agregó a cada uno de ellos 1mL de una solución de cloruro de zinc 1M, 0.2 mL de solución de acetato de manganeso 0.5M y 1 mL de una solución de tiourea 1M; las muestras se sometieron a baño por ultrasonido durante 10 minutos. Posteriormente, se colocaron en el equipo de microondas a una potencia de 100W. Al finalizar el calentamiento asistido por microondas, se dejó enfriar las muestras a temperatura ambiente y se centrifugaron durante 5 minutos a 6000 rpm. Se obtuvo un precipitado de color blanco al cual se le retiró el sobrenadante. Posteriormente, se filtró y lavó con agua desionizada y alcohol isopropílico. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas, se recuperó el sólido blanco de los filtros y se llevó a cabo la caracterización correspondiente.

Resultados y discusiones

Análisis por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se realizó el análisis por FESEM (Figura 1), donde se observó en la muestra control de los cristales de ZnS:Mn sin recubrimiento (A) una morfología de partícula esférica lisa, de diámetro promedio aproximado 3.20 µm, sin embargo, la distribución de tamaño de partículas observado fue no homogéneo y se presentaron algunas partículas de morfología poco definida y aglomeradas.

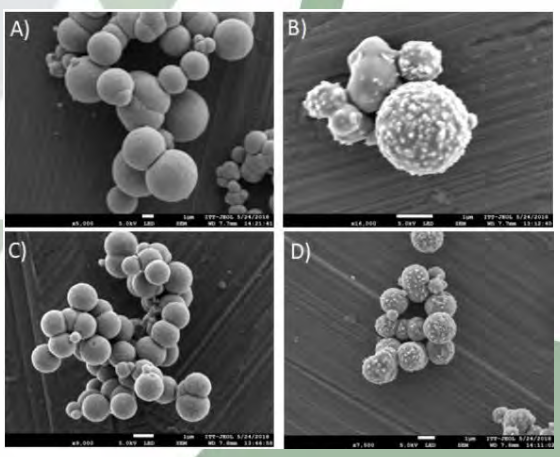


Figura 1. Micrografía FESEM: (A) Nanopartículas de ZnS:Mn, (B) con recubrimiento del análogo HMTA-C6, (C) HMTA C-7 y (D) HMTA-C8.

En el caso de los cristales con el recubrimiento del análogo HMTA-C6 (B), HMTA-C7 (C) y HMTA-C8 (D), se observó una distribución de tamaño más homogéneo. Además, se pudo observar un cambio en la superficie con respecto a las partículas sin recubrimiento, presentando una mejor distribución de tamaños, una morfología esférica más definida y un diámetro promedio inferior al presentado por la muestra control (2.11, 1.35 y 1.77 µm, respectivamente).

Análisis por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Se registraron los análisis cuantitativos (Tabla 1) de los productos obtenidos mediante EDS a la muestra control de nanocristales de ZnS:Mn, así como a los recubiertos con análogos de hexametilentetramina: HMTA-C6, HMTA-C7 y HMTA-C8.

Tabla 1. Porcentaje por elemento de masa normalizada obtenidos mediante EDS

Elemento	Azufre	Zinc	Manganeso	Carbono	Nitrógeno
ZnS:Mn	16.40%	63.57%	0.65%	2.94%	-------
ZnS:Mn con HMTA-C6	11.94%	57.11%	1.71%	3.14%	1.29%
ZnS:Mn con HMTA-C7	18.08%	62.05%	0.34%	2.33%	0.33%
ZnS:Mn con HMTA-C8	7.65%	78.59%	4.01%	1.75%	0.99%

A. Rodríguez, 2019

Se corroboró la presencia de zinc, azufre, manganeso y carbono en la totalidad de las muestras, así como de nitrógeno en las partículas recubiertas; también se observó en cantidades menores la presencia de cloro y sodio, esto debido posiblemente a una contaminación del agua destilada con la cual se llevaron a cabo los lavados a las muestras.

Conclusiones

Fueron sintetizados eficientemente tres análogos de hexametilentetramina a partir de aldehídos alifáticos distintos, mediante la técnica asistida por microondas. Usando este proceso, se sintetizaron de manera rápida nanocristales de ZnS:Mn recubriertos con los 3 análogos de HMTA y se caracterizaron los nanocompuestos sintetizados mediante FESEM y EDS. Los resultados obtenidos corroboraron la obtención de nanocristales de ZnS:Mn, así como el recubrimiento logrado con los análogos HMTA-C6, HMTA-C7 y HMTA-C8.

Referencias

1. Naz, H.; Ali, R. N.; Zhu, X. *Physica. E. Low. Dimens. Syst. Nanostruct.* **2018**, 100, 1–6.
2. Anand, K. V.; Chinnu, M. K.; Kumar, R. M.; Mohan, R. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 8879–8882.
3. Hu, J.; Li, F.; Wang, K.; Han, D.; Zhang, Q.; Yuan, J.; Niu, L. *Talanta* **2012**, 93, 345–349.
4. Kumar, G. A.; Naik, H. B.; Viswanath, R.; Gowda, I. *Mater. Today Proc.* **2017**, 4, 3932–3941.

Estudio Computacional de un Complejo de Digalio Oro con un Centro Aururo de 12 Electrones

Lugo-Fuentes, Leonardo [(1)]; Susukida, Kohei [(2)]; Matsumae, Shozo [(2)]; Nakanishi, Kazuki[(2)]; Nakamoto, Masaaki[(2)]; Yamamoto, Yohsuke[(2)]; Shang, Rong[(2)]; Barroso-Flores, Joaquín[(3)]; Jiménez-Halla, José Oscar Carlos*[(1)].

[(1)] Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n 36050, Guanajuato, Gto. Email : leo_israel2@hotmail.com

[(2)]Department of Organic Chemistry, Graduate School of Science, University of Hiroshima, 1-3-1 Kagamiyama 7398526 Higashi-Hiroshima, Japan.

[(3)] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Car. Toluca-Atlacomulco, Km 14.5 Unidad San Cayetano, Personal de la UNAM, Toluca 50200, Estado de México, México.

Resumen: En el presente trabajo se estudian los factores que estabilizan al primer complejo con un centro aururo de 12 electrones; un complejo digalio oro(-1). De acuerdo con nuestros cálculos teóricos al nivel M05-2X/(LANL2TZ(f),6-311g(d)), el centro aururo forma un enlace tres centros dos electrones (3c-2e) con los átomos de galio y está conformado por los orbitales 6s del oro y 4p de los galios. Debido a este enlace, los orbitales 6s y 5d del oro están ocupados y los 6p vacantes, esto da conteo formal de 12 electrones de valencia. De acuerdo a cálculos NBO, y NCI, los orbitales 6p vacantes son estabilizados por medio de interacciones no covalentes con los anillos aromáticos adyacentes.

***Keywords*:** Density Functional Theory (DFT), Non-Covalent Interactions (NCI), Natural Bonding Orbitals (NBO).

Introducción

Los complejos de oro aniónicos, aururos, de $12e^-$ $(Au)^-$ mononucleares y de baja valencia, han sido poco estudiados[1] a comparación de los complejos de oro catiónicos de $12e^-$ $[AuL]^+$ (L = fosfina, carbeno), debido a su tendencia a formar cúmulos. Esto lleva a que el estudio de su reactividad frente a sustratos orgánicos se realice por métodos computacionales[2] y espectroscópicos[3].

Harman, en 2017, aisló el primer complejo aururo usando el ligando donador-aceptor difosfanildiborano.[5] No obstante, en el centro metálico mantiene un conteo formal de 16 electrones de valencia. En este trabajo reportamos el primer complejo de digalio oro (**1**) con un conteo formal 12 electrones de valencia donde el centro de oro es un aururo.[4] La síntesis de este se logró al reaccionar el reactivo de Power, digaladeltaciclano, con $Au(PPh_3)Cl$ en tolueno a temperatura ambiente. Si bien la estructura cristalina de **1** reveló un oro puenteado entre los dos átomos de galio, el mecanismo de enlace se desconocía. Asimismo, los parámetros estructurales sugerían un tipo de interacción entre el centro de oro y los anillos aromáticos adyacentes a este. Sin embargo, tampoco se conocía el rol de estos anillos aromáticos en la estabilización del aururo. Por lo que en el presente trabajo se reporta el estudio computacional del primer complejo de digalio oro (**1**) con un centro aururo de 12 electrones estable, que aportará al diseño de nuevos aururos.[4]

Resultados y discusión

La estructura cristalina del complejo de digalio oro (**1**) reveló que el oro se encuentra puenteado entre los dos átomos de galio con distancias de enlace d(Ga-Au) de 2.477 y 2.527 Å. Además, también se encontró que la distancia entre galios d(Ga-Ga) es de 2.527 Å lo que sugiere una interacción entre estos. A partir de estos parámetros geométricos no es posible obtener una idea clara de la naturaleza del enlace entre estos átomos. Por lo que se realizaron cálculos NBO para entender la naturaleza de este enlace.

En base a NBO, se realizó un análisis poblacional de los orbitales del átomo de oro, los resultados son mostrados en la Tabla 1 donde los números cercanos a cero y a dos indican que el orbital está vacante y ocupado respectivamente. Por lo que el oro tiene vacantes los orbitales 6*p* y ocupados los 5*d*. Para la validación de estos resultados se compararon los valores obtenidos de la metodología Hartree Fock (HF) con la del funcional Minessota (M05-2X), al no haber una variación significativa de los resultados estos son aceptados. El conteo total de electrones del análisis población para el átomo de oro es de 10.86 electrones bajo el funcional M05-2X. Como se mencionará enseguida, el segundo electrón se encuentra deslocalizado en los átomos de galio.

Tabla 1. Población de los orbitales atómicos del oro en el complejo de digalio oro (**1**).

Au Orbitales	Población (e^-)	
	HF	**M05-2X**
6s	0.87235	0.98962
$6p_z$	0.05965	0.06427
$6p_y$	0.08914	0.09579
$6p_x$	0.07587	0.08166
$5d_z^2$	1.99676	1.99535
$5d_{xz}$	1.99593	1.99435
$5d_{yz}$	1.99260	1.99088
$5d_x^2$-$_y^2$	1.99110	1.98772
$5d_{xy}$	1.91607	1.90365

De acuerdo con cálculos NBO, el enlace entre los átomos de galio y oro en el complejo **1** consiste en un enlace 3c-2e (Figura 1, **D**). Este enlace está compuesto por tres orbitales híbridos naturales (NHO): dos orbitales mayoritariamente 4*p* del galio (**A**-**B**) y el orbital 6*s* del oro (**C**). Donde los Galios aportan al enlace 26.71% y 22.12% y el oro 51.18%. Por lo que los galios y el oro aportan un electrón un electrón cada uno. Al ser covalente este enlace, se obtiene que el conteo formal de electrones para el átomo de oro es de 12, donde el doceavo electrón está deslocalizado en los átomos de galio. Además, la carga NBO calculada para el átomo de oro es de $-0.0956e^-$ denotando un centro aururo (Au^-).

De acuerdo con NBO, los orbitales 6*p* vacantes del oro se expanden y son capaces de interaccionar débilmente con los enlaces σ(C-C) del anillo aromático y σ(C-H) de los isopropilos de los anillos. La suma de todas las interacciones entre los anillos aromáticos laterales y los orbitales vacantes 6*p* del oro, σ(C-C)→6p(Au) y σ(C-H)→6p(Au), da un total de 43.5 y 62.3 kcal/mol para los anillos aromáticos lateral derecho e izquierdo, respectivamente. Estas energías demuestran la importancia de los factores electrónicos para la estabilización del oro. Además, con cálculos NCI (Figura 1, **E**), se obtienen que las interacciones entre los anillos aromáticos y el oro son del tipo van der Waals.

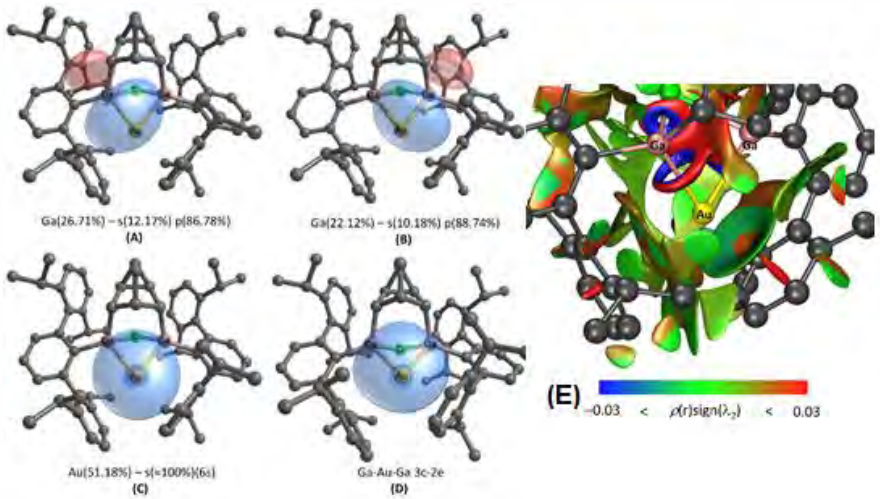


Figura 1. Orbital NBO del complejo digalio oro (**1**) del enlace Ga-Au-Ga 3c-2e (**D**) y los orbitales NHO que lo conforman (**A-C**). Gráfico de las Interacciones no covalentes (**E**): superficies azules, verdes y rojas indican interacciones atractivas, de van der Waals, y repulsivas respectivamente.

Metodología

Se realizaron cálculos mecanocuánticos al nivel de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) usando el paquete computacional Gaussian 09, rev. E.01. Se utilizaron las coordenadas cartesianas de la estructura cristalina del complejo de digalio oro y se optimizaron únicamente los hidrógenos al nivel de teoría M05-2X/6-311g(d). Posteriormente, se obtuvo su función de onda y se realizaron cálculos de Índice de Interacciones No Covalentes (NCI) usando el programa Multiwfn. Además, se utilizó la teoría de Orbitales Naturales de Enlace (NBO), tal como está implementada en Gaussian 09, para el análisis de las interacciones donador-aceptor.

Conclusiones

Los cálculos NBO demuestran que el aururo en el complejo digalio oro (**1**) forma un enlace tres centros dos electrones (3c-2e) con los átomos de galio, lo que da un conteo formal de 12 electrones de valencia para el oro. Además, el oro posee una carga NBO de $-0.0956e^-$ que indica un centro aururo (Au^-). De acuerdo con nuestros cálculos, los orbitales 6*p* del oro están vacantes y están estabilizados por los de los anillos adyacentes. Los cálculos NCI indican que el tipo de interacción de estos anillos con el oro son del tipo de van der Waals. Esto demuestra la importancia de los anillos aromáticos y los galios en este complejo para la estabilización del aururo.

Referencias

1. Dietzel, P. D. C.; Jansen, M. *Chem. Commun.* **2001**, *21,* 2208–2209. 2. Yu. W.; Qu, L.; Guo, .W.;
2. Yao, W.-Z.; Yao, J.-B.; Li, S.-D. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*, 1–10.
3. Wang, Y.; Han, C.; Fei, Z.; Dong, C.; Liu, H. *J. Phys. Chem. A*, **2020**, *124*, 5590–5598.
4. Susukida, K., Lugo-Fuentes, L., et al. *Organometallics*, **2020**, 39, 4372–4379.
5. Taylor, J. W.; McSkimming, A.; Moret, M.-E.; Harman, W. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 10413–10417

SÍNTESIS DE UN RECEPTOR COLORIMÉTRICO CON GRUPO BORÓNICO Y SU EVALUACIÓN PARA EL RECONOCIMIENTO DEL ÁCIDO SIÁLICO

Lizarraga-Fontes Carlos Alberto [(1)*]; Santacruz-Ortega Hisila del Carmen [(1)] ; Navarro-Gautrín Rosa Elena [(1)]; Soberanes-Duarte Yedith[(1)]; Sarabia-Sainz Jose Andre I[(2)]

[(1)] *Departamento de Investigacion en Polimeros y Materiales, Universidad de Sonora.*
Email: a213202320@unison.mx

[(2)] *Departamento de Investigacion en Física, Universidad de Sonora*

Abstract:

El cáncer y la formación de tumores es un proceso de crecimiento y diseminación incontrolados de células, muchos tipos de cáncer se podrían prevenir especialmente si se detectan en una fase temprana. Uno de los marcadores utilizados para detección del cáncer es el ácido siálico. Actualmente se están buscando protocolos analíticos sencillos y sensibles que permitan estar al alcance de todos los laboratorios, por lo que la síntesis de moléculas colorimétricas es una opción viable. En este trabajo se reporta la síntesis del nuevo receptor 5-((2-amino-4-borofenil)diazenil)naftalen-2-sulfónico (R1), el cual se caracterizó por diferentes técnicas espectroscópicas para confirmar la obtención del producto así como su pureza. Se realizaron evaluaciones de reconocimiento molecular hacia el ácido siálico y glucosa, fructuosa y galactosa por la técnica UV-Vis. Se determió el pH adecuado para el reconocimiento, el cual fue de 4, así como el tiempo de reacción para llegar al equilibrio. El reconocimiento de ácido siálico provoco un desplazamiento batocromico así un efecto hipocrómico de la banda de absorción de R1.

Keywords*: *Cáncer, Marcador tumoral, Receptor, Ácido siálico, Ácido borónico.

Introduction:

Muchos tipos de cáncer se podrían prevenir especialmente si se detectan en una fase temprana[(1)]. Los marcadores tumorales son moléculas (generalmente glicoproteínas), que pueden estar elevadas en presencia de un cáncer, bien como reacción del huésped ante el tumor o bien como producto del propio tumor. La utilidad de los marcadores tumorales viene determinada por la sensibilidad y especificidad de cada uno de ellos[(2)], uno de estos marcadores es el ácido siálico que puede ser encontrado en diferentes fluidos corporales como suero, plasma, saliva, orina y otras mucosas[(3)]. Estudios han descrito incrementos en los valores de ácidos siálico total y asociado a lípidos en pacientes con estados avanzados de cáncer de ovario, cerebro, pulmón, cérvix, intestino, recto, leucemias entre otros[(5)]. En los últimos años se han propuesto diferentes técnicas de detección para ácido siálico como: métodos de potenciómetro, colorimetría convencional y basada en nanopartículas, fluorescencia, biosensores electroquímicos y HPLC[(6)]. La necesidad de un método simple, sensible, selectivo y de bajo costo con rendimientos analíticos satisfactorios es muy esencial. La nueva estrategia de detección puede delinearse en términos de ofrecer simplicidad en el

protocolo analítico y poseer la calidad de ser incorporada en la detección de ácido siálico, especialmente en pacientes con cáncer[7]. Los ácidos borónicos se han destacado como moléculas de reconocimiento usadas en sensores gracias a su gran afinidad hacia sacáridos y otras moléculas con grupos diol mediante una esterificación reversible. Lorand y Edwards son pioneros en el diseño de receptores moleculares basados en ácidos borónicos (J. P. Lorand, 1959), los cuales han sido ampliamente utilizados para interactuar y detectar especies importantes en sistemas naturales como: metales pesados, iones, sacáridos, aminoácidos, péptidos, explosivos y especies reactivas de oxígeno/nitrógeno[8].

Materials and methods

La síntesis del receptor Ácıdo 5-((2-amıno-4-borofenıl)dıazenıl)naftalen-2-sulfónıco (R1) obtenidos por la reacción de 1,7-ANS y 3-APB, utilizando la metodología reportada por Leman[9]. El producto se purificó por cromatografía en columna. La formación del producto, así como su pureza se realizó por punto de fusión, FTIR y RMN. El Receptor también fue caracterizado por UV-Vis, determinando su coeficiente de extinción molar y se determinaron las especies por cambios en el pH del medio. Para los estudios de reconocimiento por UV-Vis, se evaluó el pH adecuado para el mismo, así como el tiempo de reacción. Se realizaron también estudios de selectividad para el ácido siálico con respecto a carbohidratos como glucosa, fructuosa y galactosa.

Results and discussion

El producto fue obtenido en dos pasos de reacción, primero el 2-amino-5-nafatalensulfonico se hizo reaccionar con el ácido nitroso para formar la sal de diazonio y el segundo paso se llevó a cabo el acoplamiento con el ácido 3-aminofenilboronico. La purificación del producto se llevó a cabo por cromatografía de columna utilizando solvente de Acetato de etilo y metanol en una proporción 70:30, obteniendo un rendimiento del 60%. El producto es un polvo de color rojo intenso. El compuesto se caracterizó por IR y RMN de ^{1}H, observandose las señales esperadas para el compuesto. Posteriormente se realizó la caracterización por UV-Vis, el compuesto R1 presenta tres bandas, donde los máximos se encuentran en 270, 353 y 460 nm. Se realizó una evaluación del efecto del pH en los espectros de absorción, encontrandose tres especies en todo el rango de pH estudiado (1 a 12). Se determinaron los parámetros ideales para los estudios de reconocimiento hacia el ácido sialico, primera mente se realizaron evaluaciones a diferentes valores de pH (4, 5 y 5.8), encontrando el pH ideal de 4. Se deteminó el tiempo requerido para llegar al equilibrio (uno a 10 minutos), encontrando que a los tres minutos el sistema ya llega al equilibrio. En los estudios de

reconocimiento se encontró que al interaccionar el ácido sialico con el receptor, provoca un corrimiento batocrómico en las bandas de 270 y 460 nm, ademas de un efecto hipocrómico en la banda de 460 nm. En el caso de las evaluaciones con los carbohidratos glucosa, fructuosa y galactosa, se observó un efecto hipocrómico.

Conclusions

Se obtuvo el receptor R1 por la reacción de diazonización del ácido 2-amino-5naftalensulfónico con el ácido nitroso y el acoplamiento al anillo del 3-aminofenilboronico. La caracterización por diferentes técnicas espectroscopicas indicó la obtención del producto. El receptor R1 presento una respuesta selectiva hacia el ácido sialico.

References

1. SALUD, O. O. (2015). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de https://www.who.int/topics/cancer/es/
2. Ignacio Hermida Lazcanoa, E. S. (2016). Marcadores Tumorales. *ARTICULO ESPECIAL*.
3. P. Sillanaukee, M. P. (1999). Ocurrence of sialic acids in healthy humans and different disorders. *European Journal of Clinical Investigation*, 29, 413-425.
4. Roland, S. (1983). Sialic acids and their role as biological masks. *Biochem. Soc. Trans.*, 11, 270-271.
5. P. Sillanaukee, M. P. (1999). Ocurrence of sialic acids in healthy humans and different disorders. *European Journal of Clinical Investigation*, 29, 413-425.
6. Alice Di Pasquale, S. T. (2020). Cooperative Multipoint Recognition of Sialic Acid by Benzoboroxole-Based Receptors Bearing Cationic Hydrogen-Bond Donors. *The Journal of Organic Chemistry*, 85 (13), 8330-8338.
7. Jayeoye, T. C. (2018). Colorimetric determination of sialic acid based on boronic acid-mediated aggregation of gold nanoparticles. *Microchim Acta*, 185, 409.
8. L. Pu, A. R., & G. C. Van deBittner, C. C. (2015). *Chem. Rev.*
9. Lehman, Jhon W (1981). Operational Organic Chemistry

ENCAPSULATION OF CISPLATIN AND GNRDs ON NVCL-BASED NANOGELS FOR CHEMO/PHOTOTHERMAL THERAPY

González-Ayón, Mirian A. [(1)]; Licea-Claverie, Angel[(1)]; Ortega-Salazar, Jesús Manuel[(2)]; Licea-Rodriguez, Jacob[(2)] and Méndez, Eugenio R. [(2)]

[(1)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico deTijuana, Apartado Postal 1166, Tijuana 22454, México.*

[(2)] *Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, División de Física Aplicada, Carretera Ensenada-Tijuana No. 3918, Ensenada, B. C. 22860, México.*

Abstract: Temperature sensitive nanogels were prepared by surfactant-free emulsion copolymerization of *N*-vinylcaprolactam (NVCL) and poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA), and *N*-vinylpyrrolidone (VP) or 2-lactobionamidoethyl methacrylate (LAMA) to adjust the transition temperature (T_{tr}) and to provide selectivity towards the target cells, respectively. Core-shell morphology is assumed. The nanogels obtained showed good capacity to encapsulate cisplatin and gold nanorods (GNRDs). Furthermore, drug release was faster under conditions that mimic a cancer cell (pH 6 and T = 40 ° C) compared to conditions that mimic a healthy cell (pH 7.4 and T = 37 ° C).

***Keywords*:** Nanogels; Gold nanoparticles; drug delivery systems; stimulus-sensitive polymers; cisplatin.

Introduction

Recently, there is a strong interest in the preparation of synthetic glycopolymers of well-defined structures, like nanogels and a wide range of other architectures, with compositions that can mimic biological functions, in a less complex environment.[1] Glycopolymers are synthetic polymers featuring pendant carbohydrate moieties. On the one hand, glycopolymers, owing to their biocompatibility and multivalence, play a vital role in many biological recognition processes such as: cell-cell adhesion,[2] development of new tissues, and infectious behavior of virus and bacteria.[3] On the other hand, nanogels, specifically those sensitive to external stimuli such as temperature and pH, are materials with a wide range of applications mainly in the biomedical area due to their excellent properties, such as biocompatibility and stability in aqueous mediums, for instance, for controlled release of drugs.[4] Moreover, due to their hydrophilic character, they are inert materials resulting in cells and proteins not tending to adhere to their surface. Additionally, their characteristic swelling in aqueous mediums, gives them the ability to absorb, retain, and release, under controlled conditions, some organic molecules (drugs).[5]

Therefore, with the advent of nanotechnology, nanoparticles containing sugar residues on the surface, also received a lot of attention, ranging from studies of carbohydrate/protein interactions,[6] carbohydrate/carbohydrate interactions,[7] in vivo cell imaging,[8] vaccine development, targeted drug delivery, and bioassays.[9]

The improvement of chemotherapy by using nanogel-based antineoplastic carriers, with T_{tr} tailored close to human body temperature, is still in demand. In this contribution, responsive nanogels containing mainly PNVCL:VP:LAMA:PEGMA were prepared by surfactant free emulsion polymerization. The effect of VP and LAMA on particle size and polymer-water interaction was studied. A core-shell morphology is assumed, where the core is a hydrophobic/hydrophilic network, based on NVCL or NVCL:VP; while the shell is composed by the hydrophilic PEGMA or LAMA:PEGMA that stabilizes the drug carrier. Nanogels were tested as carriers of cisplatin. Results show the great potential of these materials for their application as biomaterials for controlled drug delivery.

Results and discussion

Particle size analysis showed narrow size distribution suggesting homogeneity of nanogels NVCL:VP:PEGMA, NVCL:LAMA:PEGMA and NVCL:VP:LAMA:PEGMA in aqueous dispersion. Dh distributions showed hydrodynamic diameters between 100 and 150 nm. The transition temperature (T_{tr}) values were obtained between 28 and 42 °C.

Nanogels were able to control the release of the loaded antineoplastic drug cisplatin. For the prepared thermosensitive nanogels, the release is slower at pH 7.4 and 37 °C than at tumor conditions: pH 6 and 40 °C, as shows in Figure 1. In addition, the nanogels were used to encapsulate gold nanorods (GNRDs). When irradiating nanogels/GNRDs in solution with an 808 nm laser, temperature increases of around 12 ° C is observed (Figure 2). These results demonstrate the potential of nanogels in photothermal therapy. However, further experiments are still in process.

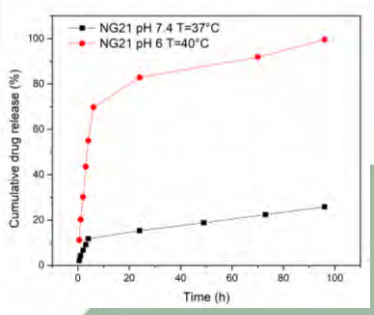


Figure 1. Cumulative drug release of cisplatin from nanogels based on NVCL:PEGMA.

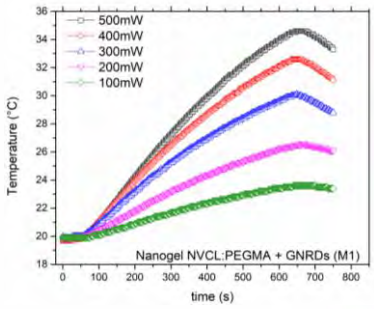


Figure 2. Photothermic analysis of nanogels with GNRDs irradiated at 785 nm.

Materials and methods

The synthesis of nanogels was carried out according to that published previously with slight modifications to add the monomer LAMA in 3 mol%.[10] To demonstrate the cisplatin loading and release capacity, the equilibrium swelling method was used.[11] And to encapsulate GNRDs in nanogels the methodology of Kim et al. 2013 was used[12].

Conclusions

Nanogels with a core of NVCL:VP and a shell of PEGMA:LAMA were successfully synthesized by SFEP. The incorporation of VP and LAMA allowed adjusting the transition temperature of the materials near to physiological temperature values. The obtained nanogels possess spherical shape with hydrodynamic diameters within the range of 90–300 nm in their swollen state, representing potentially good candidates for their accumulation in tumors due to the well-known enhanced permeation-retention effect (EPR). Additionally, the LAMA content presumably favors the targeting of nanocarriers towards cancer cells. Furthermore, nanogels were able to encapsulate cisplatin with drug loading of around 15% due to the electrostatic forces and hydrogen-bond interaction between cisplatin and the polymer network. The drug release profiles indicated low extent of release of cisplatin from nanogels at normal physiological conditions (pH 7.4 and 37 °C), and high extent of release from the same nanogels at pH 6 and 40 °C, which represents tumor tissue conditions. The in vitro release profiles show the potential of the nanogels as drug delivery systems for oncology therapy. However, further experiments they are still in process.

Acknowledgements: This investigation is supported by the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT), grant CB2016-285419.

References

1. Voit, B.; Appelhans, D. *Macromol. Chem. Phys*. **2010**, *211*, 727–735.
2. Ozyurek, Z.; Franke, K.; Nitschke, M.; Schulze, R.; Werner, C.; Voit, B. *Biomaterials* **2009**, 30, 1026–1035.
3.Ogata, M.; Hidari, K.I.P.J.; Hiratake, J.; Park, E.Y.; Suzuki, T.; Usui, T. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1894–1903.
4. Shmidt, T.; Janik, I.; Kadlubowski, S.; Ulanski, P.; Reichelt, R.; Arndt, K.F. *Polymer* **2005**, 46, 9908–9918.
5. Kwon, J.; Drumright, R.; Siegwart, D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 448–477.
6. Siirilä, J.; Hietala, S.; Ekholm, F.S.; Tenhu, H. *Biomacromolecules* **2020**, 21, 955–965.
7. Carvalho de Souza, A.; Halkes, K.M.; Vliegenhart, J.F.G.; Kamerling, J.P. *ChemBioChem* **2005**, 6, 828–831.
8. van Kasteren, S.I.; Campbell, S.J.; Sibson, N.R.; Davis, B.G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 18–23.
9. Ojeda, R.; de Paz, J.L.; Barrientos, A.G.; Martin-Lomas, M.; Penade´s, S. *Carbohydr. Res*. **2007**, 342, 448–449.
10. Gonzalez-Ayon, Mirian A.; Sañudo-Barajas, J. Adriana; Licea-Claveríe, Angel. *J Polym Sci A Polym Chem* . **2015**, 53, 2662–2672
11. Gonzalez-Urias, Alejandra; Zapata-González, Ivan; Licea-Claverie, Angel. *Colloids Surf. B.* **2019**, 182, 110365
12.Ja-Young, Kim; Won Il, Choi; Manse, Kim; Giyoong, Tae. *J Control Release*. **2013**, 171, 113-121.

ESTUDIO DFT DEL EFECTO DE LA PARTE DONADORA EN SENSIBILIZADORES BASADOS EN CARBAZOL PARA DSSC

Delgado-Montiel, Tomás [(1)]; Soto-Rojo, Rody [(1)]; Glossman-Miknit, Daniel [(2)]; Baldenebro-López, Jesús [(1)*]

[(1)] Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Prol. Ángel Flores y Fuente de Poseidón, S/N, Los Mochis 81223, Sinaloa, México. Email: jesus.baldenebro@uas.edu.mx

[(2)] Laboratorio Virtual NANOCOSMOS, Departamento de Medio Ambiente y Energía, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua 31136, Chihuahua, México.

Resumen: Ocho sensibilizadores orgánicos libres de metal fueron estudiados teóricamente a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) con el objetivo de analizar el uso de estos en celdas solares sensibilizadas por colorantes. A través del nivel de cálculo M06/6-31G(d) se obtuvieron las geometrías de mínima energía, niveles energéticos HOMO y LUMO, y parámetros de reactividad química de interés. Los espectros de absorción UV-Vis fueron calculados mediante teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) con el nivel de cálculo M06-2X/6-31G(d). El efecto de la fracción donadora utilizando carbazol y difenilamina es notable en las propiedades optoelectrónicas del sensibilizador, mejorando la transferencia de carga y la estabilidad química.

Palabras clave: DFT, DSSC, Difenilamina, Carbazol, propiedades optoelectrónicas.

Introducción

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)[1] por sus siglas en inglés, son una novedosa forma de generar energía eléctrica limpia. Puede variar la eficiencia de este dispositivo fotovoltaico modificando la estructura del sensibilizador ya que este juega un rol importante en su operación y eficiencia. Los sensibilizadores orgánicos libres de metal han alcanzado una eficiencia de 14.5%[2], además, de ser amigables con el medio ambiente. Estos sensibilizadores han generado una mayor eficiencia con la estructura de Donador-Puente-π-Aceptor, siendo esta una estructura ampliamente reportada por presentar una buena transferencia de carga intramolecular (TCI) de la unidad donadora a la unidad aceptora a través del puente-π. La transferencia de electrones a través del puente-π juega un rol importante en la eficiencia de la DSSC. En el diseño de sensibilizadores orgánicos libres de metal se han utilizado moléculas orgánicas en la parte donadora tales como: cumarina, carbazol, fenotiazina, trifenilamina; como puente-π: tiofeno, benceno, dioxitiofeno; y como grupo de anclaje: ácido cianoacrílico, ácido carboxílico. En el presente trabajo se analizan ocho sensibilizadores basados en carbazol y la inclusión difenilamina en la zona del donador para comparar su efecto. Se eligió al carbazol por su capacidad donadora y presentar buena deslocalización de electrones; como puentes-π se utilizó ciclopentaditiofeno, ditienopirrol, fluoreno y silafluoreno; y como grupo de anclaje se usó ácido cianoacrílico. Las etiquetas de los

sensibilizadores del primer grupo (sin difenilamina) son CT1, CT2, CT3 y CT4; del segundo grupo (con difenilamina) son DCT1, DCT2, DCT3 y DCT4.

Resultados y discusiones

Se realizó el cálculo de ocho estructuras moleculares (ver Figura 1), se obtuvieron las geometrías en estado fundamental y las frecuencias vibracionales, encontrando que no existe una variación significativa entre sus ángulos diedros y distancias de enlace por la inclusión de la difenilamina. En el estudio de los orbitales moleculares de frontera puede ser observado que el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) en seis de ocho sensibilizadores se encuentra distribuido en toda la molécula; mientras que en DCT3 y DCT4 se encuentra sobre la zona del donador y parte del puente-π, mostrando una mejor separación de carga. Por otra parte, el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) se encuentra sobre parte del puente-π y el grupo de anclaje en los ocho sensibilizadores. Los niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera muestran que la inclusión de la difenilamina en la zona del donador provoca una disminución en la brecha energética que existe entre el HOMO y el LUMO, excepto en el sensibilizador CT1. Además, el nivel energético HOMO de CT2 (-5.34 eV), CT3 (-5.72 eV) y CT4 (-5.81 eV) aumentó con la inclusión de la difenilamina, aproximando este valor al potencial redox del electrolito (-4.80 eV), lo cual está relacionado con un aumento en la TCI. Los sensibilizadores que presentan mejores niveles de energía HOMO son DCT2 (-5.15 eV) y DCT4 (-5.19 eV). Se realizó el estudio de los espectros de absorción Ultravioleta Visible (UV-Vis) en presencia de cloroformo de los ocho sensibilizadores, donde la inclusión de la difenilamina en la zona del donador provocó un desplazamiento batocrómico de las longitudes de onda de máxima de absorción (λmax). Los sensibilizadores con mayores λmax son DCT3 con 609 nm y DCT4 con 619 nm. Por otro lado, se realizó un análisis de los parámetros de reactividad química; tales como la dureza química (η) la cual está inversamente relacionada con la eficiencia de la DSSC[3], por lo que una baja dureza significaría una alta eficiencia. Partiendo de esto, los mejores sensibilizadores serían los que contienen difenilamina en la zona del donador, siendo los mejores DCT1 con 4.37 eV y DCT2 con 4.42 eV. Además, se analizó el índice de electrofilicidad el cual indica la estabilidad del sistema al estar inmerso en un mar de electrones, donde se encontró que los sensibilizadores más estables son aquellos sin difenilamina en la zona del donador. El análisis del poder electrodonador resultó en que la adición de la difenilamina modificó este carácter provocando que los sensibilizadores sean más electropositivos.

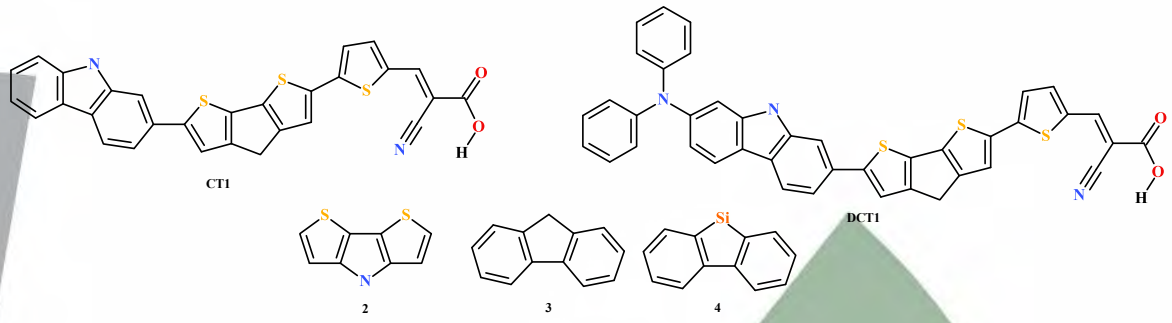


Figura 1. Estructuras químicas de los ocho sensibilizadores basados en carbazol con y sin difenilamina. En las estructuras CT y DCT se mantuvo el donador y el aceptor, variando el puente-π.

Materiales y métodos

A través de DFT, utilizando el funcional de la densidad M06 y el conjunto base 6-31G(d) se realizó la predicción de las geometrías del estado fundamental, el cálculo de frecuencias vibracionales, los niveles de energía y la densidad de los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO). Además, se realizó el cálculo de los estados iónicos y neutros para la predicción de los parámetros de reactividad química como: dureza química (η)[4], poder electrodonador (ω^-), poder electroaceptor (ω^+) e índice de electrofilicidad (ω). Por otro lado, con DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) y el nivel de cálculo M06-2X/6-31G(d) se realizó la predicción de los espectros de absorción UV-Vis, haciendo uso del protocolo de no equilibrio y considerando cloroformo como solvente; se calculó su efecto con la formulación de la ecuación integral del modelo continuo polarizable (IEF-PCM); las ecuaciones fueron resueltas para 20 estados excitados. Los espectros fueron procesados con el programa de uso libre SWizard. Todos los cálculos fueron realizados con Gaussian 09 Revisión D.01[5].

Conclusiones

Los sensibilizadores basados en carbazol mejoraron sus propiedades optoelectrónicas cuando la unidad del donador es modificada anclando una unidad de difenilamina. Los sensibilizadores que mejores propiedades presentaron son DCT1 y DCT4, basados en los niveles de energía HOMO y LUMO, espectros de UV-Vis y reactividad química. Por la tanto, estos dos sensibilizadores son una buena propuesta para ser utilizados en las DSSC.

Referencias

1. O`Regan, B.; Grätzel, M. *Nature.* **1991**, 353, 737-740.
2. Kakiage, K.; Aoyama, T.; Yano, T.; Oya, K. et-al *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 15894-15897.
3. Soto, R.; Baldenebro, J.; Glossman, D.W. *Phys. Chem. Chem. Phys Mater*. **2015**, *17*, 14122-14129.
4. Gázquez, J. *Theor. Comput. Chem.* **1998**, 5,135-152.

MILD REDUCTION WITH SILANES AND REDUCTIVE AMINATION OF LEVULINIC ACID USING A SIMPLE MANGANESE CATALYST

Roa, Diego A. [(1)]; Garcia, Juventino J. [(1)*]

[(1)]*Facultad de Quimica. Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Email: juvent@unam.mx*

Abstract: A manganese-based catalytic system using the commercially available complex $[Mn(CO)_5Br]$ was studied for the selective reduction of levulinic acid (LA) to 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF). We further studied the production of pyrrolidines via its reductive amination using silanes (phenylsilane and tetramethyldisiloxane). The results showed high efficiency and selectivity for this reaction leading to high yields using mild reaction conditions.

***Keywords*:** Levulinic acid, manganese, amination, reduction, 2-methyl-tetrahydrofuran

Introduction

The transformation of biomass-derived molecules into versatile platform chemicals and potential biofuel candidates has become an area of current interest. Among these processes, reduction plays a key role in organic syntheses both in academia and industry.[1] Levulinic acid (LA) is one of the most interesting biomass-derived molecules because it offers two reactive functional groups and is available at low cost as cellulose waste. LA is a platform chemical and is used as a fuel additive and several high-value compounds such as γ-valerolactone (GVL) or 2- methyltetrahydrofuran (MTHF).[2] Several homogeneous and heterogeneous catalysts have been reported for the hydrogenation of LA to GVL, but there are fewer reports of direct reduction to MTHF. In homogeneous catalysis, only a few studies have been reported using noble metals such as ruthenium along with Bronsted or Lewis acids as additives.[3,4,5]

Pyrrolidones are typically produced from the reaction of LA and primary amines by reductive amination/cyclization using expensive catalysts such as InI_3 or $RuCl_3$ and a variety of reducing reagents; however, the synthesis of N-substituted pyrrolidines is much rarer.[6,7,8] Recently, the use of earth abundant metals like $[Fe(CO)_4(IMes)]$ has also been reported via a combination of irradiation and thermal conditions.[9] Recently, several manganese-based catalysts have been reported showing high activity in a variety of closely related transformations. Mn is also an abundant metal.[10] However, in most cases, these catalysts contain a more elaborated ligand,[11,12] such as Trovitch's catalyst for hydrosilylation of carbonyls.[13] Thus, we disclose here our findings on the LA hydrogenation to yield 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF) via a simple manganese pre-catalyst based on $[Mn(CO)_5Br]$ and in the production of pyrrolidines via reductive amination with silanes.

Results and discussion

We initially assessed the catalytic activity of complex $[Mn(CO)_5Br]$ with the aim of having a simple and commercially available manganese complex as mentioned above obtaining MTHF as reaction product. Optimizing the reaction conditions to selectively obtain MTHF (catalytic load, temperature, solvent and reaction time). The conditions shown in **figure 1** were met.

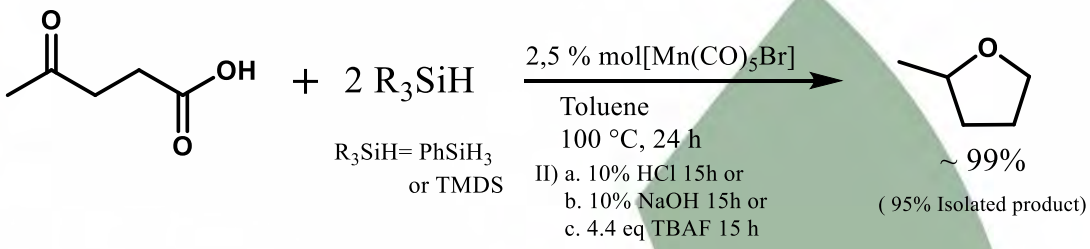


Figure 1. Optimized reduction of LA with silanes

Using the optimized conditions described above, the reaction was studied in the presence of primary amines and phenylsilane in order to obtain the corresponding pyrrolidines and and their respective hydrochlorides as represented in **figure 2**.

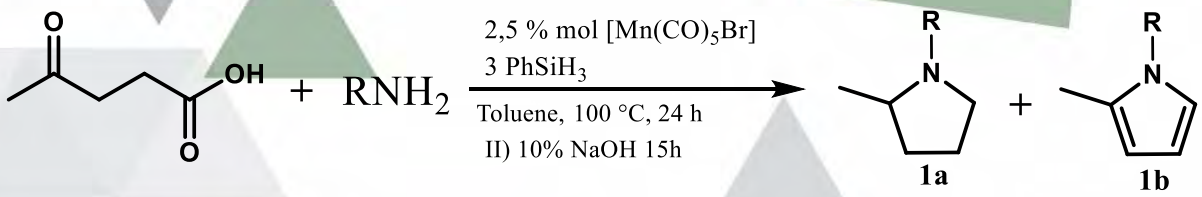


Figure 2. Reductive amination of levulinic acid with silanes and primary amine.

Table 1. Isolated yield of the resulting hydrochlorides.

Entry	Amine	% Yield
1	$BuNH_2$	88
2	$sBuNH_2$	70
3	$BnNH_2$	85
4	$PhNH_2$	40

Materials and methods

Optimized reaction conditions to yield 2-methyl-tetrahydrofuran

The reactions were performed using a 50 mL-Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirring bar. The $[Mn(CO)_5Br]$ (2.6 mg, 0.0094mmol) and LA (43.5 mg, 0.3746 mmol) were dissolved in 1.5 mL of toluene; phenylsilane (81 mg, 0.7493 mmol) was dissolved in toluene,

and both solutions were mixed in a Schlenk flask with stirring. Upon addition of phenylsilane, the reaction produced gas and was allowed to react for 5 minutes. The reaction mixture was then heated at different temperatures in a silicon oil bath for different periods of time. All reactions were analyzed by GC/MS.

Conclusions

Complex $[Mn(CO)_5Br]$ is a practical catalytic precursor for the reduction/cyclization reaction of levulinic acid to produce MTHF with an excellent yield using hydrosilanes such as phenylsilane or tetramethyldisilane. It offers very good yields, and tetramethyldisilane can reduce the costs of the reaction and can use not dried solvents. The 1H-NMR monitoring of a stochiometric reaction allowed to identify the complex $[Mn(CO)_5H]$ formed in-situ as an active catalytic compound, also independently prepared and assessed as catalyst.

Additionally, the hydroamination reaction was performed using $[Mn(CO)_5Br]$ as a catalytic precursor yielding excellent conversions to produce pyrrolidines or their hydrochlorides in good isolated yields.

References

1. Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J., & Clark, J. H., *Chem. Eng. J.*, **2019**, 372, 992-1006.
2. Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S., *Green Chem*., **2014**, 16 (2), 516-547.
3. Li, Y., Topf, C., Cui, X., Junge, K., & Beller, M., *Angew. Chem.*, **2015**, 127 (17), 5285-5289.
4. Phanopoulos, A., White, A. J., Long, N. J., & Miller, P. W., *ACS Cat*, **2015**, 5 (4), 2500-2512.
5. Geilen, F. M., Engendahl, B., Hölscher, M., Klankermayer, J., & Leitner., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011,** 133 (36), 14349-14358
6. Xue, Z., Yu, D., Zhao, X., & Mu, T., *Green Chem.*, **2019**, 21 (20), 5449-5468.
7. Ogiwara, Y., Uchiyama, T., & Sakai, N., *Angew. Chem.*, **2016**, 128 (5), 1896-1899
8. Wu, C., Luo, X., Zhang, H., Liu, X., Ji, G., Liu, Z., & Liu, Z., *Green Chem.*, **2017**, 19 (5), 3525-3529.
9. Wei, D., Netkaew, C., & Darcel, C., *Adv Synth Catal*., **2019**, 361 (8), 1781-1786.
10. Valyaev, D. A., Lavigne, G., & Lugan, N., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 308, 191-235.
11. Garbe, M., Junge, K., & Beller, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 30, 4344-4362.
12. Yang, X., & Wang, C., *Chem. Asian J*, **2018**, 13 (17), 2307-2315.
13. Trovitch, R. J., *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50 (11), 2842-2852

Simposio quimica en la frontera 2021

ORGANOCATALİZADORES QUİÉRALES DE FASE HETEROGÉNEA Y SU APLİCACİÓN EN LA ADİCİÓN ENANTİOSELECTİVA DE MİCHAEL

Servín, Felipe A.; Cruz, Harold; Aguirre, Gerardo; Perez-Sicairos, Sergio; Chávez, Daniel; Somanathan, Ratnasamy*

Centro de Graduados e Investigación en Quí ica del Instituto Tecnológ co de Tijuana, Tijuana, B.C., Mexico. Email: rsomanathan@mail.sdsu.edu

Abstract: La reacción enantioselectica de Michael es de gran importancia debido a que permite tener bloques de partida quirales, generando nuevos enlaces carbono-carbono con nuevos estereocentros. Es por ello que en este trabajo se sintetizaron y evaluaron en la reacción enantioselectiva de Michael organocatalizadores de tipo bis-sulfonamida y bis-tiourea soportados en gel de sílice, como organocatalizadores de fase heterogénea; de la evaluación de los organocatalizadores se obtuviero buenos resultados y buenos excesos enantioméricos de 85 y 88% respectivamente.

***Keywords*:** Bifuncional, organocatálisis, bis-sulfonamida, bis-tiourea

Introducción

La necesidad de obtener compuestos con actividad óptica es de gran importancia, estos tienen una gran aplicación en la industria farmacéutica, alimentaria, agrícola, y petroquímica, entre otras. Es por ello que se requieren estrategias para formar enlaces carbono-carbono con estereocentros y productos enantiopuros, para ello, la adición enantioselectiva de Michael, ha sido ampliamente utilizada en los últimos años con el uso de oranocatalizadores bifuncionales (**Figura 1**) derivados de prolina, alcaloides de cinchona, sulfonamida y tiourea.[1]

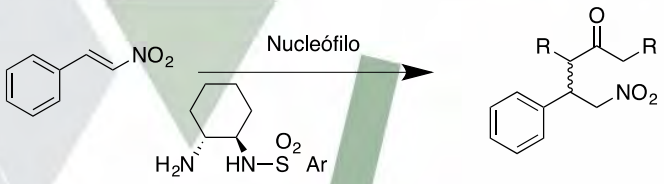


Figura 1. Reacción enantioselectiva de Michael con organocatalizador bifuncional

Recientemente nuestro grupo de trabajo ha reportado organocatalizadores bifuncionales de simetría C_2 de tipo bis-sulfonamida y bis-tiourea,[2] en la adición enantioselectiva de Michael, donde se ha demostrado que se forma una cavidad quiral que permite anclar al aceptor y permitir un mejor acercamiento del donador, y así, obtener un incremento en el rendimiento y exceso enantiomérico >99% (**Figura 2**).

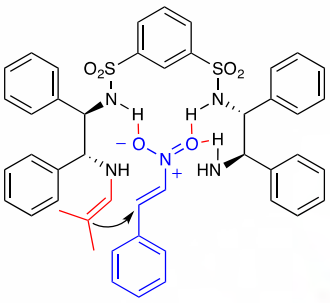


Figura 2. Estado de transición que muestra la cavidad quiral de un organocatalizador de tipo bis-sulfonamida de simetría C_2

Como los resultados obtenidos con los organocatalizadores previos, fueron muy buenos, y queriendo hacer más eficiente el uso del organocatalizador en la reacción de adición enantioselectiva de Michael, se plantea la hipótesis de sintetizar organocatalizadores bifuncionales de tipo bis-sulfinamida y bis-tiourea de fase heterogénea, con los cuales se obtenga buenos rendimientos y excesos enantioméricos en la adición de Michael de acetona, isobutiraldehído y ciclo hexanona, además de, poder reciclar el organocatalizador de una forma simple y que no pierda su actividad catalítica.

Resultados y discusión

Se sintetizaron una serie de nueve organocatalizadores de tipo bis-sulfonamida y bis-tiourea soportados en gel de sílice, como ejemplo se presentan dos en la Figura 3.

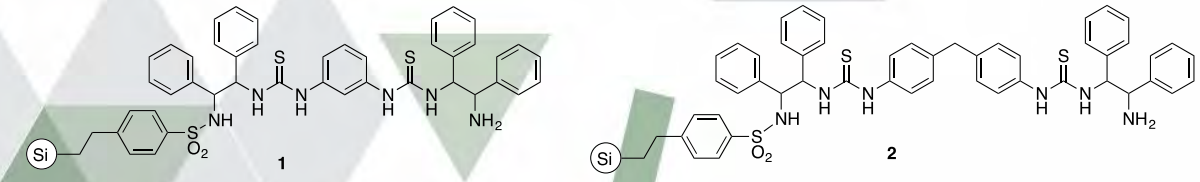


Figura 3. Dos de los nueve organocatalizadores de tipo bis-sulfonamida y bis-tiourea.

Los organocatalizadores sintetizados, se evaluaron en la adición enantioselectiva de Michael de acetona, isobutiraldehído y ciclo hexanona a nitroestireno, en donde los mejores resultados se obtuvieron con el organocatalizador **2** (**Tabla 1**).

Tabla 1. Resultados de pruebas cataliticas en la adición enantioselectiva de Michael

Nucleófilo	Organocatalizador	Rendimiento	Exceso enantiomérico	Configuración
	2	57	86	*R*
	2	85	88	*R*

Los resultados completos de la catálisis se mostraran en el cartel.

Materiales y Métodos

Los organocatalizadores se caracterizaron por Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Disperción de energías de rayos-X (EDX) y se evaluaron en la adición enantioselectiva de Michael de acetona, isobutiraldehído y ciclohexanona a nitroestireno. Los rendimientos se calcularon con los productos aislados y la determinación del ee y la configuración absoluta se determinó mediante Cromatografia de Líquidos de Alta Resolución por comparación de t_r reportados en la literatura

Conclusiones

Los resultados con el organocatalizador **2** muestran buen rendimiento y buen exceso enantiomérico de de 85 y 88%, respectivamente, en la adición de isobutiraldehído a nitroestireno, estos resultados apoyan la hipótesis que al alejar el sitio activo de la superficie de la fase solida hay una mayor actividad catalítica mejorando el rendimiento y el ee. El organocatalizador **2** se reutilizó cuatro veces con tan sólo una ligera caída en el rendiemiento y el ee.

Referencias

1. Somanathan, R.; Chávez, D.; Servín, F. A.; Romero, J. A.; Navarrete, A.; Parra-Hake, M.; Aguirre, G.; Anaya de Parrodi, C.; González, *J. Curr. Org. Chem.* **2012**, 16, 2440–2461.

2. a) Servín, F.; Madrigal, D.; Romero, J. A.; Chávez, D.; Aguirre, G.; Anaya de Parrodi, C Somanathan, R. *Tetrahedron letters*, **2015**, *56*, 2355-2358. b) Cruz, H.; Servín, F.A.; Madrigal, D.; Chávez, D.; Perez-Sicairos, S.; Aguirre, G.; Cooksy, A. L.; Somanathan, R. *Chirality*, **2018**, *30*, 1036-1044.

COPOLÍMEROS EN BLOQUE SINTETIZADOS POR MÉTODO RAFT Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Rendón-Quiroz, Marysol Esmeralda [(1) *]; Ramírez-Jiménez, Alejandro [(2)]; Licea-Claverie, Ángel [(3)]

(1) *Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana*
Correo: marysol.rendon16@tectijuana.edu.mx

Resumen: Las nanopartículas pueden tener diversas aplicaciones, entre las cuales destaca su potencialidad en estudios de sistemas biológicos, por lo que es de importancia encontrar sistemas de estabilización que sean biocompatibles mientras les permitan mantener sus propiedades. En este trabajo se reporta la síntesis de un copolímero de DEGMA-OEGMA300 por método de RAFT al cual, posteriormente se extendieron las cadenas con un número determinado de unidades de DEAEM. Se confirmó la obtención del copolímero por medio de FTIR-ATR, RMN ^{1}H, DSC y GPC.

***Palabras clave*:** RAFT, copolímero, estabilización, nanopartículas

Introducción

La polimerización RAFT, es uno de los métodos más versátiles de polimerización vía radicales libres, ya que, permite controlar la arquitectura en la que crecen las cadenas poliméricas logrando morfologías difíciles de obtener por métodos convencionales.[1-2] En este tipo de polimerización, el responsable de llevar a cabo la polimerización son compuestos llamados agentes de transferencia de cadena (CTA). Los copolímeros en bloque sintetizados por método RAFT presentan una combinación de características de los dos polímeros que lo constituyen, esto es de especial interés al poder personalizar el sistema según la aplicación que se requiera.

En el caso de la estabilización de nanopartículas un problema, especialmente para el área biológica, es el uso de surfactantes como el CTAB que son excelentes para mantener el sistema, pero también son tóxicos para las células.[3] Por este motivo es importante investigar alternativas biocompatibles que cumplan con el mismo propósito sin comprometer la funcionalidad de los nanosistemas. En este protocolo se propone usar copolímeros sintetizados mediante polimerización por adición-fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT por sus siglas en inglés); partiendo de monómeros de metacrilato de oligoetilenglicol metil éter (OEGMA) y metacrilato de 2-dietilaminoetilo (DEAEM).

Resultados y discusión

El espectro infrarrojo de los copolímeros en bloque purificados mostró las señales: a 2932 cm^{-1} el estiramiento del enlace C-H alifático de las cadenas poliméricas, a 1700 cm^{-1} que pertenece al estiramiento del enlace C=O del ácido carboxílico de los monómeros DEGMA-OEGMA300 y señales pertenecientes a la tensión del grupo amina N-H en 3000 cm^{-1}señales del monómero de DEAEM. Además, se observa la desaparición de la señal perteneciente al estiramiento del enlace C=C de los monómeros que aparece a 1645 cm^{-1}, confirmando la polimerización.

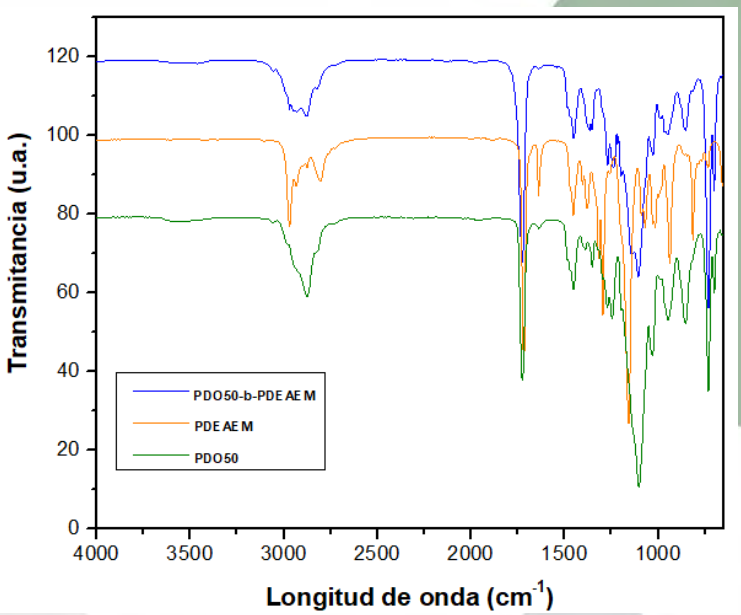


Figura 1. Espectro de FT-IR del copolímero en bloque PDO50-b-PDEAEM (azul), PDO50 (verde) y PDEAEM (anaranjado)

El espectro de RMN ^{1}H del copolímero en bloque confirmó lo obtenido por infrarrojo.

El peso molecular promedio obtenido por GPC del polímero PDO50 fue de 27170 g/mol con una dispersidad de 1.8 y para el bloque PDO50-b-PDEAEM el peso molecular fue de 31179 g/mol con una dispersidad de 1.7, lo que indica que hubo crecimiento de las cadenas principales. El Termograma de DSC presenta dos temperaturas de transición una a -62°C perteneciente al segmento de PDO50 y otra a 23 °C que corresponde al DEAEM.

Materiales y métodos

Metacrilato de oligoetilenglicol metil éter Mn = 300 g mol^{-1} (OEGMA, Aldrich Chemical) metacrilato de (dietilenglicol) metil éter (DEGMA, Aldrich Chemical) y metacrilato de 2-dietilaminoetilo (DEAEM, Aldrich Chemical) fueron purificados pasandolos por una columna con removedor de inhibidor de hidroquinona y monometil éter de hidroquinona (Aldrich Chemical Co.) y alumina neutra (Productos Químicos Monterrey) antes de usarse. El dicloro metano (Fermont), tetrahidrofurano (Aldrich Chemical Co.), 4,4-azobis(ácido 4-cianovalérico) (ACVA) (Aldrich Chemical Co., ≥98%), se emplearon directamente.

Síntesis de copolímero poli(metacrilato de di(etilenglicol)-co-metacrilato de oligo(etilenglicol) metil éter) (PDO50)

Se sintetiza con una proporción de 50:50 mol de monómero metacrilato de di(etilenglicol) (DEGMA) con metacrilato de oligo(etilenglicol) metil éter de peso molecular promedio de 300 g/mol (OEGMA300), usando como iniciador ACVA, solvente es tetrahidrofurano (THF) y el CTA es el ácido 4-ciano-4-(propil sulfaniltiocarbonil sulfanil) pentanoico. La reacción de polimerización se lleva a cabo en baño de aceite a 70 °C por 10 horas con agitación constante. Terminada la reacción se purifica y caracteriza empleando las técnicas de técnicas de espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^{1}H), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

Síntesis de copolímeros en bloque PDO50-b-PDEAEM

Este copolímero se sintetiza añadiendo 100 unidades de monómero de DEAEM al copolímero PDO50, que se denomina macroCTA. Se colocan en un matraz Schlenk junto con el iniciador ACVA y se dejan reaccionar en metanol a 70 °C por 10 horas con agitación constante. Se purifica este ´polímero en bloque y finalmente se realizan las caracterizaciones previamente mencionadas (FTIR-ATR, RMN ^{1}H, DSC y GPC).

Conclusiones

Se confirmó la extensión de las cadenas de PDO50 con las unidades de DEAEM empleando el método RAFT por medio de las técnicas de FTIR- ATR, RMN ^{1}H, además que la técnica de GPC se observa el aumento del peso molecular, esto indica que el agente de transferencia de cadena fue adecuado para los monómeros empleados.

Los copolímeros poseen potencialidad como estabilizantes por su carácter anfifílico donde el segmento de DEAEM es hidrofóbico y el exterior de la cadena constituida por OEGMAs es hidrofílico, lo que permite el autoensamblado de sistema núcleo-coraza en solución acuosa que proteja a la nanopartícula.

Referencias

1. Centi, S.; Cavigli, L.; Borri, C.; Milanesi, A.; Banchelli, M.; Chioccioli, S.; Pini, R. Small Thiols Stabilize the Shape of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem*. C. **2020**, 124, 11132–11140.

2. Barner-Kowollik, Handbook of RAFT Polymerization. *Wiley-VCH: Weinheim*, **2008**.

3. Kalbáčová, M.; Verdánová, M.; Mravec, F.; Halasová, T.; Pekař, M. Effect of CTAB and CTAB in the presence of hyaluronan on selected human cell types. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp*. **2014**, 460, 204–208.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES PNVCL-*b*-PLAMA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Gálvez-Limón, Héctor M. [(1)]; Picos-Corrales, Lorenzo A. [(1)]; Licea-Claverie, Ángel [(2)] *; González-Ayón, Mirian A. [(2)]

[(1)] *Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa.*
[(2)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana.*
Correo: aliceac@tectijuana.mx

Resumen: Se obtuvieron copolímeros en bloque a base de *N*-vinilcaprolactama (NVCL) y metacrilato de 2-lactobionamidoetilo (LAMA) mediante polimerización por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT). Se sintetizó el monómero LAMA a partir del ácido lactobiónico, logrando un rendimiento del 64.3 %. Después, se realizó la homopolimerización, obteniendo un $PLAMA_{50}$-macroCTA con peso molecular de 23,904 Da y un rendimiento de reacción del 60.5 %. Finalmente, se sintetizó el copolímero en bloques PNVCL-*b*-PLAMA con peso molecular promedio de 30,000 Da. El cual tiene un alto potencial de biocompatibilidad y una LCST cercana a la temperatura corporal.

Palabras clave: Copolímeros en bloques; *N*-vinilcaprolactama; monómeros de galactosa; RAFT; polímeros termosensibles.

Introducción.

El desarrollo de polímeros biocompatibles para aplicaciones biomédicas, específicamente en el tratamiento contra el cáncer, ha sido tema de gran interés en las últimas décadas [1]. Combinar propiedades controladas y bien conocidas de polímeros sintéticos con los procesos biológicos que desempeñan por sí mismos los polímeros naturales, ha conducido a las investigaciones hacia la síntesis de polímeros sintéticos con dominios de carbohidrato, también conocidos como glicopolímeros. Estos polímeros al ser sensibles a estímulos externos como la temperatura y el pH, son materiales con gran potencial en aplicaciones biomédicas, sobre todo en la liberación controlada de fármacos [2].

Existen una gran variedad de métodos por los cuales es viable la síntesis de glicopolímeros, sin embargo, la polimerización RAFT facilita la síntesis de polímeros biocompatibles con baja dispersidad en peso moleculares, brinda una alta funcionalidad y permite utilizar glicopolímeros desprotegidos [3]. Uno de los carbohidratos utilizados como precursores para la síntesis de este tipo de materiales es la galactosa [2], el cual posee alta biocompatibilidad, lo que a su vez le hace capaz de ligarse a lectinas, proteínas involucradas en varias funciones biológicas, actuando como receptores específicos y mediando la endocitosis de

glicoconjugados específicos; cabe destacar, que las lectinas se muestran en la superficie de numerosos tipos de células tumorales, tal es el caso de la Galectina 3 (Gal3) la cual se sobreexpresa en algunos tipos de cáncer, como el cáncer de próstata, colon y melanoma [3]; o bien, la asialoglicoproteina (ASGP-R), receptor que tiende a sobreexpresarse en cáncer de hígado [2]. Para aprovechar dicha característica, se han logrado desarrollar glicopolímeros capaces de direccionar fármacos hacia células tumorales, tal es el caso del *N*-metacriloilglicilglicil-galactosamina (Ma-GG-GalN) un glicoconjugado de *N*-(2-hidroxipropil) metacrilamida (HPMA) que tiene un alto potencial como herramienta de direccionamiento de fármacos citotóxicos para el adenocarcinoma de colon [4]; y el injerto de ácido lactobiónico en poli(orto ester diamida) (POEAd-*g*-LA) cargadas con doxorrubicina (DOX), el cual presenta una alta toxicidad ante células tumorales en el hígado [5].

Los glicopolímeros termosensibles basados en *N*-vinilcaprolactama pueden convertirse en poderosos acarreadores de fármacos anticáncer, como resultado de su temperatura crítica inferior de solución (LCST) ente 30-32 °C, una alta biocompatibilidad y además su alta resistencia ante la hidrólisis [6]. En investigaciones previas, se ha comprobado que los copolímeros basados en NVCL incrementan su LCST hasta temperaturas cercanas a las del cuerpo humano (37 °C) cuando es copolimerizado con otros monómeros como lo son el ácido metacrílico (MAA) [7] y la *N*-vinilpirrolidona (NVP) [8]. En el presente trabajo, se estudió un copolímero basado en NVCL y metacrilato de 2-lactobionamidoetilo (LAMA), un carbohidrato perteneciente al grupo de las galactosas. La preparación del copolímero en bloque fue llevada a cabo vía polimerización RAFT. El copolímero PNVCL-*b*-PLAMA, es propuesto como un glicopolímero anfifílico con gran potencial para su uso como transportador de agentes antineoplásicos, debido a su afinidad con la lectina.

Materiales y métodos.

Materiales.

El ácido 4-ciano-4(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil pentanoico (agente de transferencia de cadena, CTA) fue sintetizado como se describe en la literatura [9]. El 4-4'azobis (ácido 4-cianovalerico) (ACVA), tetrahidrofurano (THF, 99.5 %), acetona (99 %) y *N*-vinilcaprolactama (NVCL, 98 %) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich México.

Síntesis del PNVCL-b-PLAMA.

El monómero LAMA fue sintetizado de acuerdo a los protocolos previamente reportados [10].

La síntesis del PLAMA macro-CTA fue llevada a cabo mediante polimerización RAFT de acuerdo a reportes previos [3]. El proceso de síntesis del copolímero PLAMA-*b*-PNVCL fue llevada a cabo por polimerización RAFT tomando como referencia reportes previos de otros glicopolímeros bajo condiciones similares utilizando un mismo agente iniciador, ACVA [11].

Resultados y discusión.

Síntesis del PLAMA macro-CTA.

La formación del monómero LAMA fue verificada por espectroscopia FTIR y ^{1}H-NMR, y el producto fue obtenido con un rendimiento del 64.13 %. En el caso del PLAMA macro-CTA, mediante espectroscopia ^{1}H-NMR se probó la presencia de 50 unidades de LAMA por cadena de macro-CTA lo que indica un peso molecular de 23,904 Da.

Síntesis del copolímero PNVCL-b-PLAMA.

La formación del copolímero PNVCL-*b*-PLAMA se verificó mediante ^{1}H-NMR, logrando un rendimiento del 61% y un peso molecular aproximado de 30,00 Da. Sin embargo, actualmente esta parte experimental continúa en proceso con el objetivo de obtener bloques con diferente composición química.

Conclusiones

Se obtuvieron exitosamente copolímeros en bloque PNVCL-*b*-PLAMA vía RAFT. La incorporación del monómero LAMA (LAMA macro-CTA por mecanismo RAFT) permitió incrementar la temperatura de respuesta inicial que presentaba la PNVCL de 30 °C hasta valores cercanos a la temperatura corporal (37 °C). En general, de acuerdo a ^{1}H-NMR los copolímeros obtenidos alcanzaron pesos moleculares aproximados a los 30,000 Da.

Agradecimientos: Se agradece el apoyo del CONACyT al proyecto CB2016-285419.

Referencias.

1. Calzoni, E.; Cesaretti, A.; Polchi, A.; Di Michele, A.; Emiliani, C. Functional Biomaterials. 2019. 10(1), 4.
2. Ting, S. R. S., Gregory, A. M., & Stenzel, M. H Biomacromolecules. 2009. 10(2), 342–352.
3. González, M.; Licea, A.; Sañudo, J. Polymers. 2020. 12 (9), 2150.
4. Ayelet, D.; Kopecková, P.; Kopecek, J.; Rubinstein, A. Pharmaceutical Research. 2019. 19(8), 1114–1122.
5. Yan, G.; Wang, J.; Hu, L.; Wang, X.; Yang, G.; Fu, S.; Tang, R. Acta Biomaterialia. 2017. 51, 363–373.
6. Mohammed, M.; Yusoh, K.; Shariffuddin, J. Materials Express. 2018. 8(1), 21–34.
7. Liu, L.; Bai, S.; Yang, H.; Li, S.; Zhu, L.; Nie, H. Materials Science and Engineering. 2016. 67, 581–589.
8. Kermagoret, A.; Mathieu, K.; Jérôme, C.; Debuigne, A. Polym. Chem. 2016., 5(22), 6534–6544.
9. Moad, G.; Chong, Y.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. Polymer. 2005. 46 (9), 8458-8468.
10. Narain, R.; Armes, S. Biomacromolecules. 2003. 4 (6), 1746-1758.
11. Cheng, C., Zhang, X., Xiang, J., Wang, Y., Zheng, C., Lu, Z., & Li, C. Soft Matter. 2019. 8(3), 765–773.

ELECTROCHEMICAL Au AND Au-Ch SEEDING ON GRAPHITE AS POTENTIAL BIOSENSOR OF CANCER BIOMARKER

Moreno-Grijalva, Grecia[(1)*]; Tirado-Guizar, Antonio[(2)]; Oropeza-Guzmán, Mercedes[(1)]
[(1)]*Tecnológico Nacional de México / IT de Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería. Email: grecia.moreno17@tectijuana.edu.mx*
[(2)]*Tecnológico Nacional de México / IT de Tijuana,Centro de Graduados e Investigación Química*

Abstract: In this work, an electrochemical synthesis for nanoparticles with and without chitosan is presented as a potential biological recognition element within an inmunosensor for early detection of cancer biomarkers. Gold nanoparticles with chitosan synthetized by electrochemical deposition using chronoamperometry pulse technique provides better selectivity at a low-cost and rapid synthesis. Electrochemical evaluation by cyclic voltammetry in physiological solutions is presented as well as the Scanning Electron Microscopy to corroborate the presence of synthetized gold nanoparticles with chitosan. Futures studies of cytotoxicity, selectivity and limit of detection are to be considered to assure the electrochemical inmunosensor efficiency.

***Keywords*:** Bionanocomposite, chronoamperometry, immunosensor.

Introduction

Electrochemical biosensors play a crucial role in detection of different biomarkers, due to their real time analysis, portability and rapid response.[1,2] Some biomarkers suggest the presence of tumoral cancer which leads to the early detection of chronic disease. Electrochemical detection of cancer biomarkers continues to be advantageous among others, for their simple design, miniaturization, low energy consumption, excellent analytical sensitivity and low-cost instrumentation. However, the use of nanomaterials as immobilization agents has bring attention in biomedical and biological areas. In fact, the use of metal-biopolymer nanocomposites possess high sensibility to biomolecules,[3] improving the affinity of the antibody and more active sites. It's been reported, that gold nanoparticles (AuNP) and chitosan (Ch) improve physical and chemical properties such as mechanical resistance, electrical and thermal conductivity, and other biological properties as it is biocompatibility and immobilization of bioreceptors.[4] Thus, bionanocomposites in immunosensors is the next technical step towards efficiency and rapid response of identification and quantification of cancer biomarkers for early and specific detection in a daily routine blood analysis.

This project considers the development of an electrochemical immunosensor based on a biopolymer-metallic nanoparticles composite (AuNP-Ch) for the detection of ovarian cancer.

Results and discussion

Figure 1 demonstrate the AuNPs/SPE and AuNP-Ch/SPE surface characterization by CV (Fig. 1a) and DPV (Fig. 1b). Experiments were carried out in 5 mM $K[Fe(CN)_6]^3$ from -0.6 to 1.2 V at a scan

rate of 100 mVs^{-1} to characterize each material deposition on the SPE. The redox peaks of $K[Fe(CN)_6]^3$ were investigated to corroborate the SPE surface modification.

CV of the ferricyanide system is a convenient and valuable tool to monitor the characteristics of a modified electrode. Figure 1 compares the cyclic voltammograms of a bare SPE and SPE modified with noble metal nanoparticles (Fig. 1a) and bionanocomposito (Fig. 1b). After the electrochemical deposition of AuNPs and compared to the bare SPE, the reduction peak presents a higher current intensity (≈28 mV), exhibiting a higher electron transfer owe to the enhancement of surface area, due to the AuNP deposition. Likewise, the AuNP-Ch modified electrode (Fig. 1b), which presents a slightly rise in the current intensity (≈10 mV) too, compare to the bare SPE. However, the voltammogram shows extra peaks, in the anodic sweep at ≈1 V and at ≈0.3 V in the cathodic sweep, corresponding to the gold oxidation and reduction reactions, indicating the AuNP formation on the SPE, for both cases. Regarding to the DPV (Fig. 1c), the current intensity for the bionanocomposite is lower, however, both modified electrodes present the same anodic peak demonstrating the efficient deposition and activity of AuNPs even in the presence of a biopolymer, as it is chitosan.

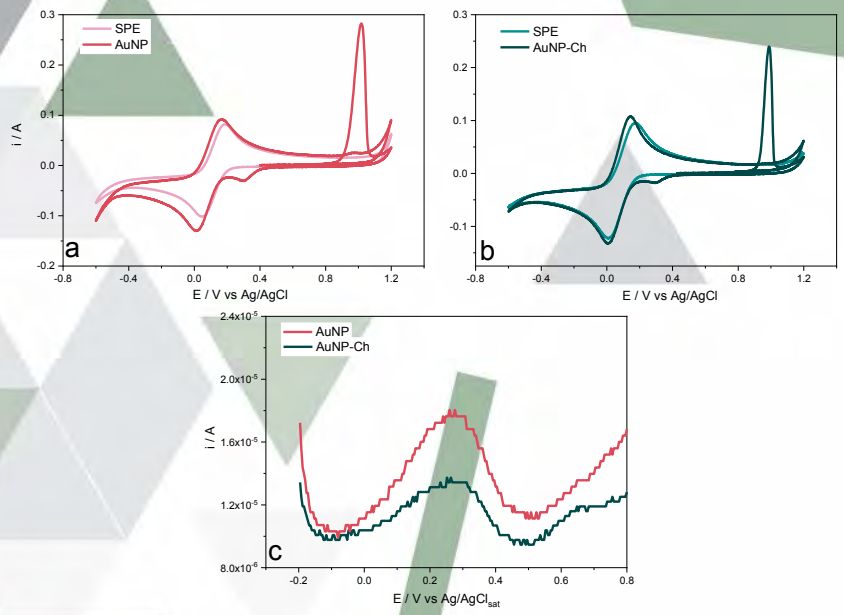


Figure 1. Electrochemical characterization of AuNP and AuNP-Ch electrode by a)cyclic voltammetry 5mM $K[Fe(CN)_3]$ and b)differential pulse voltammetry techniques in 0.1 M HNO_3.

Materials and methods

Chemicals such as HAuCl4 and chitosan were used without further purification. Gold nanoparticles (AuNPs) were electrodeposited onto the working electrode in a SPE (Dropsense) using a

chronoamperometric pulse technique (CA).[5,6] A negative (-200 mV) and a positive (1000 mV) potential (vs Ag/AgCl) was applied for 1 ms, 10 ms and 100 ms to the SPE immersed into a 2 mM HAuCl4 in 0.5M H2SO4 solution, for 10 cycles. The same process was repeated adding 0.125 mM chitosan to 2 mM $HAuCl_4$ in 0.5M H_2SO_4 solution.

The AuNP deposited SPE (AuNP/SPE) and the AuNP with Chitosan (AuNP+Ch/SPE) were washed with deionized water and evaluated by cyclic voltammetry (CV) in 5mM $K[Fe(CN)_3]$ to compare the characteristic effect of both electrodes. Differential pulse voltammetry (DPV) was performed in acid solution (0.1 M HNO_3) to corroborate the nanocomposite deposition.

Conclusions

Chronoamperometry technique for synthesis of gold nanoparticles is a promising method in the biosensor application because of its short time process and electrochemical activity. Also, the deposition of a bionanocomposite in a SPE promise to be an efficient and convenient material as immobilization agent for biosensor. Future studies to apply as immunosensor for CA125 are considered.

References

1. de Eguilaz, M. R.; Cumba, L. R.; Forster, R. J. *Electrochem. commun.* **2020**, *116*.
2. Jayanthi, V. S. P. K. S. A.; Das, A. B.; Saxena, U. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 15–23.
3. Huang, J.; Xie, Z.; Huang, Y.; Xie, L.; Luo, S.; Fan, Q.; Zeng, T.; Zhang, Y.; Wang, S.; Zhang, M.; Xie, Z.; Deng, X. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–12.
4. Luo, X. L.; Xu, J. J.; Du, Y.; Chen, H. Y. *Anal. Biochem.* **2004**, *334* (2), 284–289.
5. Sakai, N.; Fujiwara, Y.; Arai, M.; Yu, K.; Tatsuma, T. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *628* (1–2), 7–15.
6. Ourari, A.; Zerdoumi, R.; Ruiz-Rosas, R.; Morallon, E. *Materials (Basel).* **2019**, *12* (5).

SINTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTICULAS DE NIQUEL

Juan Carlos Gallegos-Granados[(1)]; Rosa María Félix-Navarro[(1)*], Carolina Silva Carrillo[(1)], Edgar Alonso Reynoso-Soto[(1)], Moisés Israel Salazar-Gastélum[(1)]; Balter Trujillo-Navarrete[(1)]

[(1)]Tecnológico Nacional de México/ IT Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay Tecnológico, Tijuana, B.C., México

(*) corresponding author: rmfelix@tectijuana.mx (R.M. Félix-Navarro).

Resumen:

Se sintetizaron materiales bimetálicos PtNi usando como plantilla nanopartículas de Ni, se caracterizaron por diferentes técnicas como espectroscopia de emisión atómica (ICP-EOS), microscopia electrónica, difracción de rayos X y análisis BET. Mediante los estudios electroquímicos se determinó el área electroquímicamente activa y la actividad para diferentes reacciones electroquímicas. En este evento se presentarán los resultados de actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de hidrogeno.

Palabras clave: Electrocatalizador, Reacción de evolución de hidrógeno, Energía.

Introducción

La electrolisis alcalina es una tecnología que utiliza electrolizadores alcalinos para la producción de hidrógeno de grado electrolítico. La pureza del hidrógeno obtenido alcanza el 99.9%, la temperatura de funcionamiento es de 353 K y la solución de electrolitos es de KOH al 25%.

Una de las áreas que tienen un impacto significativo en la eficiencia del electrolizador son los electrocatalizadores. Se han realizado grandes esfuerzos en investigación para aumentar la eficiencia de la celda de electrólisis de agua mediante la preparación y evaluación de electrocatalizadores basados en metales no preciosos como: níquel, cobalto, molibdeno, entre otros.

El Niquel (Ni) y sus aleaciones o sus compuestos son los materiales más investigados como materiales para aplicaciones como electrodos en los electrolizadores alcalinos. El Ni tiene una excelente resistencia a la corrosión en soluciones alcalinas concentradas, este es más estable que otros metales de transición como hierro (Fe) o cobalto (Co) en medios alcalinos [1]. El Ni junto con no metales (B, P, N, etc.) y calcogenuros (S, Se, Te) han mostrado actividad catalítica de alto rendimiento, [2] específicamente los sulfuros de níquel y sus compuestos [3-6], han demostrado actividad electrocatalítica alta para la reacción de evolución de hidrogeno (HER) y excelente capacidad de transporte de electrones en medio alcalino. [7-9] Algunos estudios mostraron que los sitios de níquel son altamente eficaces para disminuir la barrera energética de la disociación del agua y facilitar la desorción del OH^-. [10,11]

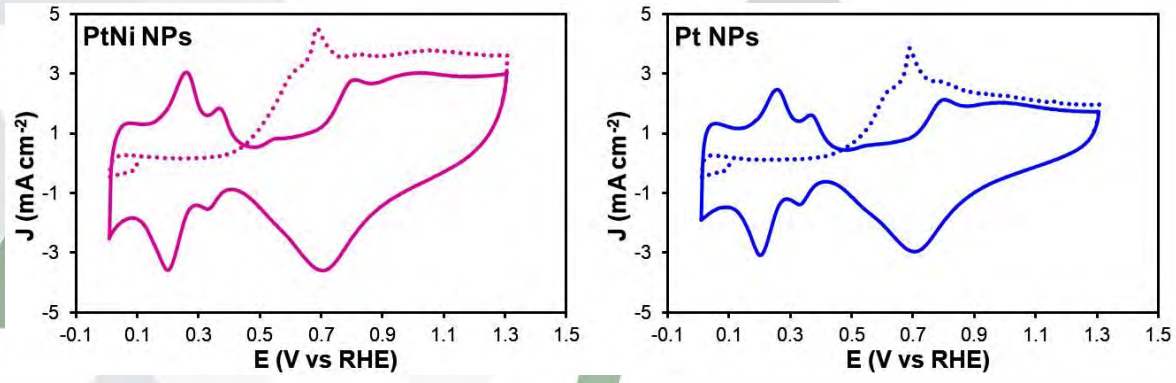
Materiales y métodos

La síntesis de los materiales bimetálicos PtNi se realizó usando como plantilla nanopartículas de níquel (Ni NPs) dispersando en agua el precursor de Pt con una sonda de ultrasonido, seguido de la adición de borohidruro de sodio y dejándolo reaccionar por 2 horas a temperatura ambiente y agitación vigorosa. El método de síntesis es amigable con el medio ambiente, libre de solvente.

La actividad de los materiales y su evaluación electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos, con un electrodo de disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Hg/HgO (1 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino.

Resultados y discusión

En la **Figura 1** se muestran los voltamperogramas cíclicos de la redisolución de CO de los materiales bimetálico PtNi NPs y monometalico Pt NPs; mediante este estudio se determinó que el material bimetálico tiene un área electroquímicamente activa 1.7 veces mayor que el material monometalico de Pt NPs. Mediante la espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se determinó que la composición molar del material bimetálico es $Pt_{0.2}Ni_1$.



Los estudios de actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de hidrogeno que muestran que los electrocatalizadores bimetalicos muestran mayor actividad catalítica y esto se atribuye a que la presencia del Ni le imparte un carácter más oxofilico, lo cual ayuda a disminuir la barrera energética de la disociación del agua y facilitar la desorción del OH^- como lo reportan algunos autores. [10, 12]

Conclusiones

Se logró la síntesis de catalizadores bimetálicos PtNi NPs con mejor actividad electrocatalítica para la REH superior al electrocatalizador monometálico Pt NPs.

Referencias

[1] T.F. O´Brien, T.V. Bommaraju, F. Hine Overview of the chloralkali industry. Handbook of chlor-alkali technology. Fundamentals, vol. I. Springer science; 2005. ch. 3-4.

[2] S. Gupta, N. Patel, R. Fernandes, R. Kadrekar, A. Dashora, A.K. Yadav, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, A. Miotello, D.C. Kothari, Co–Ni–B nanocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction in wide pH range. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016,** 192, 126-133.

[3] R. Chen, Y. Song, Z. Wang, Y. Gao, Y. Sheng, Z. Shu, J. Zhang, X. a. Li, Porous nickel disulfide/reduced graphene oxide nanohybrids with improved electrocatalytic performance for hydrogen evolution, *Catal. Commun.* **2026,** 85, 26-29.

[4] Y. Cui, C. Zhou, X. Li, Y. Gao, J. Zhang, High performance electrocatalysis for hydrogen evolution reaction using nickel-doped CoS_2 nanostructures: experimental and DFT insights, *Electrochim. Acta* **2017**, 228, 428-435.

[5] K.L. Yan, J.F. Qin, Z.Z. Liu, B. Dong, J.Q. Chi, W.K. Gao, J.H. Lin, Y.M. Chai, C.G. Liu, Organic-inorganic hybrids-directed ternary NiFeMoS anemone-like nanorods with scaly surface supported on nickel foam for efficient overall water splitting, *Chem. Eng. J.* **2018**, 334, 922-931.

[6] Y. Cui, R. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, H. Xue, W. Mao, W. Huang, Highly active and stable electrocatalytic hydrogen evolution catalyzed by nickel, iron doped cobalt disulfide@ reduced graphene oxide nanohybrid electrocatalysts, *Mater. Today Energy* 2018, 7, 44-50.

[7] L.-L. Feng, G. Yu, Y. Wu, G.-D. Li, H. Li, Y. Sun, T. Asefa, W. Chen, X. Zou, High-index faceted Ni_3S_2 nanosheet arrays as highly active and ultrastable electrocatalysts for water splitting, J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 14023-14026.

[8] J. Zhang, R. Cui, X. a. Li, X. Liu, W. Huang, A nanohybrid consisting of NiPS3 nanoparticles coupled with defective graphene as a pH-universal electrocatalyst for efficient hydrogen evolution, J. Mater. Chem. A **2017**, 5, 23536-23542.

[9] X. Shang, K.L. Yan, Y. Rao, B. Dong, J.Q. Chi, Y.R. Liu, X. Li, Y.M. Chai, C.G. Liu, In-situ cathodic activation of V-incorporated NixSy nanowires for enhanced hydrogen evolution, *Nanoscale* **2017**, 9, 12353-12363.

[10] R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K.-C. Chang, M. Uchimura, A. P. Paulikas, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li^{+}-$Ni(OH)_2$-Pt interfaces*, Science* **2011,** 334, 1256-1260.

[11] J. Zhang, T. Wang, P. Liu, S. Liu, R. Dong, X. Zhuang, M. Chen, X. Feng, Engineering water dissociation sites in MoS_2 nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 2789-2793.

[12] C.A. Campos-Roldan, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, The oxophilic and electronic effects on anchored platinum nanoparticles on sp^2 carbon sites: The hydrogen evolution and oxidation reactions in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **2018,** 283, 1829-1834.

ORGANIC SYNTHESIS AND BIOLOGIC EVALUATION OF METFORMIN DERIVATES WHIT ACTIVITY POTENTIAL IN DIABETES TYPE 2 PREVENTION

M.C. Edson Daniel Hernández Velázquez[1], Dr. César Rogelio Solorio Alvarado[1], Dra. Clara Alba Betancourt[1], Dr. Ángel Josabad Alonso Castro[1]

División de Ciencias Naturales y Exactas[1], Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.

ed.hernandezvelazquez@gmail.com

Abstract:

Metformin is widely used in the treatment and prevention of diabetes type 2, given the multiple enzymatic blocking mechanisms and the diminution in the gluconeogenic genes expression[1]. However, the recorded activity of metformin in the body is approximately of 4 hours, and it can be detected in plasma, without activity in times up to 40 hours[2]. To sort this issue, we propose the synthesis of metformin derivates, changing the dimethyl group for a benzyl group, substituted with fluorine to diminish their early degradation by P450 cytochrome[3] and, we expect that these fluorine atoms aport an inductive effect in the hydrogens of the molecule, making it more acidic and therefore easier to transport and excrete, to increase its biological compatibility. Up to date we have been able to obtain a small set of metformin derivates and its activity is yet to be determined.

***Keywords*:** Metformin, Diabetes type 2, Biocompatibility, Glucose

Introduction

The diabetes type 2 is one of the oldest known diseases that is currently active, and some countries consider it as a pandemic**.** There are several types of diabetes, been type 2 the more common and it's characterized by hyperglycemia, insulin resistance and insulin deficiency[4].

It starts with an insulin resistance development, consequent under production and with the time, a β pancreatic cells failure, that has the effect of diminish the glucose transport, ending in hyperglycemia[4].

The treatment includes a lifestyle change, and insulin injections if necessary. However, several pharmaceutic options exist to increase the sensibility to insulin or to delay the β pancreatic cells failure, been metformin widely used since its effectivity and biocompatibility[5].

There exist several reports on how the metformin acts, been the interruption on the complex 1 of the mitochondrial respiratory chain and hence increasing the intracellular AMP one of the most accepted[1]. This primary effect in the mitochondrial respiratory chain also provokes a secondary effect, that is the reduction of the tumorigenesis[6], making the metformin not only useful and biocompatible, also versatile and a molecule of high pharmaceutical interest.

The exact mechanism on how metformin interrupts the mitochondrial respiratory chain is yet to fully elucidate, but there is known, that metformin is excreted in a 90% by urine, with a retention time of about 4 hours, however, there exist studies that have found that it can be detected in plasma in up to 40 hours, in patients that have suffer a lactic acidosis case[2].

For this reason, there exist several projects with the task of found metformin derivates that can be easer eliminated without the interruption of its biological activity. In 2016 some derivates were synthetized, changing the dimethyl group with a wide variety of aromatic and aliphatic groups, and

these compounds were able to reduce the glucose blood level[7], but posterior studies in the animal model used shown that these animals suffered a severe renal damage, perhaps attributable to the molecule decomposition by cytochrome P450[3,7].

For this reason we set the goal of generate fluorobenzyl metformin derivates that may be capable of resist the decomposition by cytochrome P450 and by inductive effect, make a H more acidic (see fig. 1), increasing the solubility of the derivates, making them easier to transport and excrete, for a posterior biological study with the derivates that demonstrate a major activity in an enzymatic assay, using an *in vitro* and an *in vivo* models to seize the biological activity over the glucose production and assert possible secondary effects.

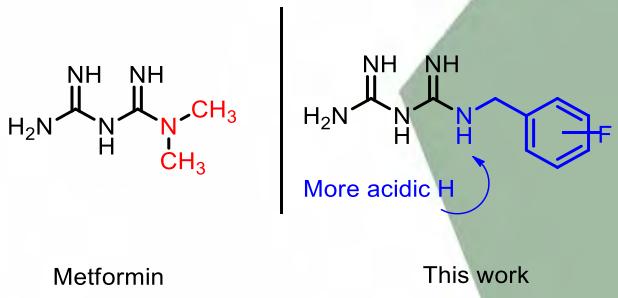


Figure 1. Principal modification of metformin for this work.

This projects currently is in the synthesis phase, where we have managed to stablish a general synthetic route and obtain some derivates that we will use for comparation with the fluorobenzyl derivates.

Results and discussion

Currently we have stablished a synthetic route for the synthesis of our metformin derivates, consisting in the reaction of equimolar amounts of cyanoguanidine and the substituted benzylamines in concentrated HCl, as shown in the figure below. (Fig. 2)

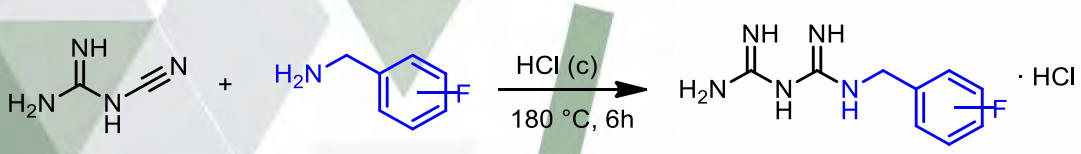
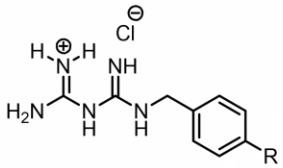


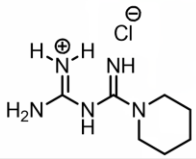
Figure 2. Synthetic route for the fluorobenzyl metformin derivates obtention

Generally obtaining white or mostly white crystalline products, that are characterized for NMR, been C^{13} the most appropriate technique currently used for confirmation of the obtention of the product, since H^{1}, gives very little information about this type of derivates.

We have confirmed the obtention of 5 derivates with different groups in the position 4 of the benzene ring, that will be used as comparations with the fluorobenzyl metformin derivates yet to obtain. These results are summarized in the table 1.

Table 1. Synthetized derivates up to date



Identifier	R	MW(g/mol)	Yield
Benzylmetformin (1)	-H	304.428	77 %
Benzylmetformin (2)	-Cl	262.139	45 %
Benzylmetformin (3)	-F	245.684	71 %
Benzylmetformin (4)	$-CF_3$	295.691	48 %
Piperidilmetformin		205.688	33 %

Materials and methods

For this synthesis, an equimolar amount of the desired benzylamine and cyanoguanidine are placed in a round bottom flask, with 30 eq of concentrated HCl as solvent. With a reflux system set, the temperature is elevated to 180 °C and allowed to react for up to 6 hours. At the end the reaction must cold to room temperature and then the remaining HCl evaporated. The compound is recrystallized in isopropyl alcohol, obtaining a white crystalline solid.

Conclusions

We have stablished a synthetic pathway for the obtention of our metformin derivates, and currently we have obtained 5 compounds that will be used as comparison and reference for the consequent biological study. We currently are still obtaining the derivates, to have a bigger and more diverse catalog of compounds for the next step, an enzymatic assay for preselection of candidates for the *in vitro* and *in vivo* experiments, where we will determine their biological activity and biocompatibility.

References

1. Graham Rena, Ewan R. Pearson, and Kei Sakamoto, 'Diabetologia,, 2013, 56.9, 1898–1906
2. F. Kajbaf and others, 'Diabetic Medicine, 2016, 33.1, 105–1.
3. Viollet B, Guigas B, Sanz Garcia N, Leclerc J, Foretz M, Andreelli F. Clin. Sci. 2012;122(6):253–70.
4. Abdulfatai B. Olokoba, Olusegun A. Obateru, and Lateefat B. Olokoba, *Oman Medical Journal*, 27.4 (2012), 269–73.
5. Marc Foretz and others, Cell Metabolism, 20.6 (2014), 953–66
6. William W. Wheaton and others, ELife, 2014.3 (2014), 1–18
7. México Díaz-Vargas and others, *Acta Universitaria*, 15.2 (2016), 57–65

TITLE
(IODINE (III)-CATALYZED ELECTROPHILIC NITRATION OF PHENOLS VIA-NON-BRONSTED ACIDIC NO_2^+ GENERATION)

Narendra Sukalal Mali,[(1)] Kevin A. Juarez-Ornelas[(1)], Keiji Maruoka Dr. César Rogelio Solorio Alvarado[(1)*,(1)] *(Campus Guanajuato, Division de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Noria Alta´ S/N, 36050, Guanajuato, Guanajuato, México)*
[(2)]*(Department of Chemistry, Graduate School of Sciences, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-502, Japan.)*
Email.id. **ns.mali@ugto.mx and cesarrogelio@hotmail.com**

Abstract: The first catalytic procedure for the electrophilic nitration of phenols was developed using iodosylbenzene as an organocatalyst based on iodine(III) and aluminum nitrate as a nitro group source. This atom-economic protocol occurs under mild, non-Brønsted acidic and open-flask reaction conditions with a broad functional-group tolerance including several heterocycles. Density functional theory (DFT) calculations at the (SMD:MeCN)Mo8-HX/(LANLo8+f,6-311+G*) level indicated that the reaction proceeds through a cationic pathway that efficiently generates the NO2 $^+$ ion, which is the nitrating species under neutral conditions.

***Keywords*:** eletrophilic nitration, iodosobenzene, non-Brønsted acidic,

Introduction

Nitroaryl derivatives including the nitrophenol core are very important nuclei in life and organic chemistry.

Their presence is ubiquitous in naturally occurring compounds, antibiotics, organic dyes, explosives, pesticides, as well as in the plastics and pharmaceutical industries. They have also been used as solvents and key intermediates in the synthesis of amines

The introduction of nitro groups into the aryl moiety.Of these, concentrated nitric acid is the simplest nitrating reagent used. Harsh acidic mixtures of HNO3 with H2SO4, TfOH or Ac2O have also been described. Less-aggressive nitration conditions are provided by t-BuNO2 or the Crivello reagent (NH4NO3-TFAA) etc.

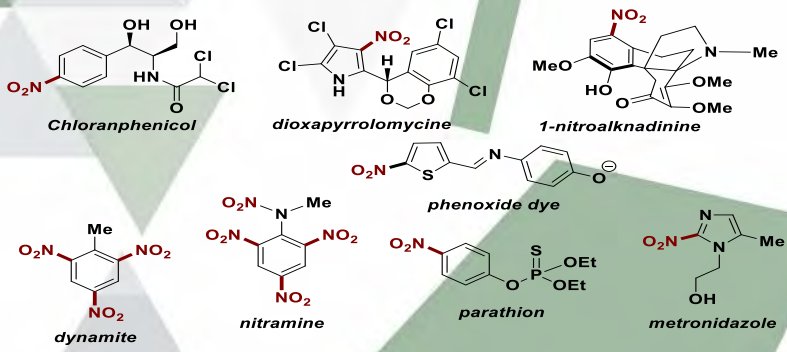
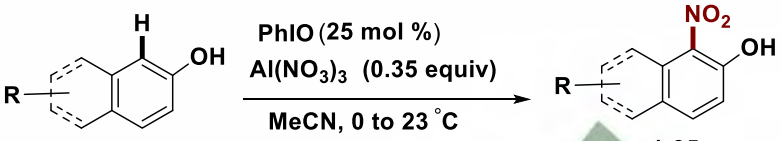


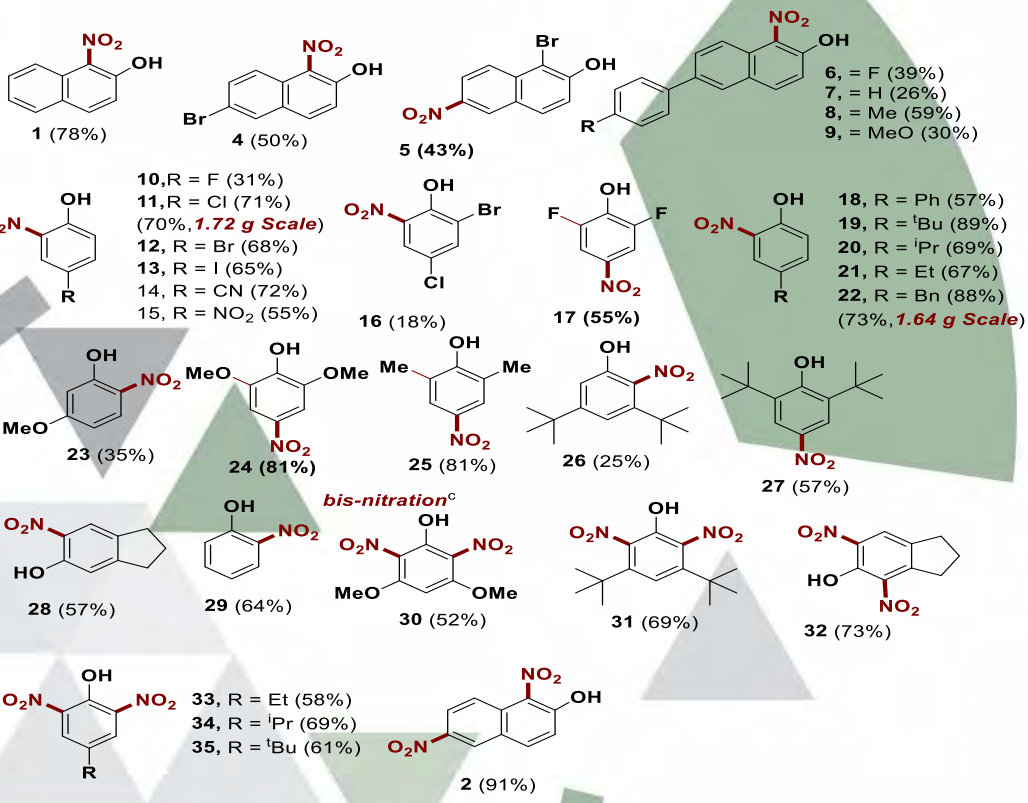
Figure 1. Relevance of the nitroaryl core.

Scope

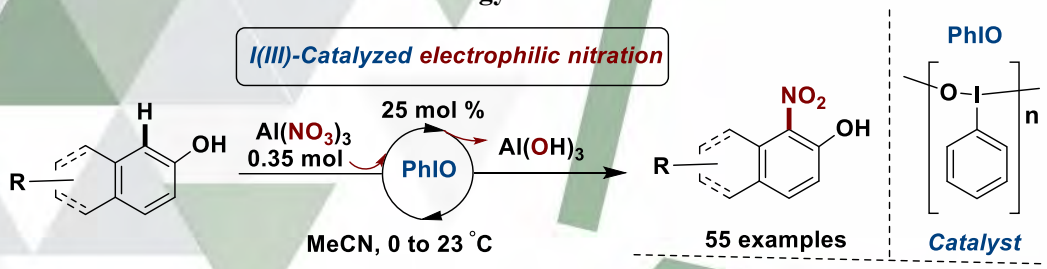
Scope of Stereo-Electronic Nature of Phenols in the PhIO-Catalyzed Electrophilic Nitration.



Examples.



Results and discussion and methodology.



- Catalytic I (III) nitration
- cheap nitrogen source :Al(NO3)
- atom-economic
- cost-economic
- no toxic
- mild conditions / non-Brønsted acidic
- open flask.

Conclusions

we have developed the first electrophilic nitration procedure of phenols catalyzed by iodosylbenzene, which acts as a nontoxic and iodine(III)-based organocatalyst.

The source of the nitro group was the inexpensive aluminum nitrate nonahydrate. This novel reaction proved to be scalable and conducted under mild, open-flask, and operationally simple conditions.

The non-Brønsted acidic and cationic generation of the $NO2^{+}$ ion as the active nitrating species was demonstrated by theoretical calculations

References

References must be indicated by superscripts and included at the end of the text, following the Chemical Abstracts system.

Examples:

1. (a) Ono, N. The Nitro Group in Organic Synthesis; *Wiley–VCH: New York*, **2001**. (b) Ju, K.-S.; Parales, R. E. Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2010, 74, 250−272. (c) Indest, K. J.; Eberly, J. O.; Hancock, D. E. J. Gen. Appl. Microbiol. **2015**, 61, 217−223.

2. Parry, R.; Nishino, S.; Spain, *J. Nat. Prod. Rep*. **2011**, 28, 152−167.

3. (a) Ezaki, N.; Koyama, M.; Shomura, T.; Tsuruoka, T.; Inouye, S. *J. Antibiot.* **1983**, 36, 1263−1267. (b) Koyama, M.; Ezaki, N.; Tsuruoka, T.; Inouye, S. J. *Antibiot*. **1983**, 36, 1483−1489. (c) Nakamura, H.; Shiomi, K.; Iinuma, H.; Naganawa, H.; Obata, T.; Takeuchi, T.; Umezawa, H.; Takeuchi, Y.; Iitaka, Y. *J. Antibiot*. **1987**, 40, 899−903. *Spectroscopy* **2015**, 151, 247-26

4. (a) Fletcher, J. H.; Hamilton, J. C.; Hechenbleikner, I.; Hoegberg, E. I.; Sertl, B. J.; Cassaday, J. T. J. *Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2461−2464. (b) Ware, G. W. The Pesticide Book, 4th Edition; Thompson Publications: *Fresno, CA,* **1994**.

5. Botvay, A.; Mathe, A.; Poppl, L. *Polymer* **1999**, 40, 4965−4970. (8) (a) Bhattacharya, A.; Purohit, V. C.; Suarez, V.; Tichkule, R.; Parmer, G.; Rinaldi, F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1861−1864. (b) Gritsenko, A. N.; Ermakova, Z. I.; Zhuravlev, S. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970,** 6, 1245−1246. (c) Radl, S.; Hezky, P.; Proska, J.; Krejci, I. *Arch. Pharm.* **1999**, 332, 13−18.

Iodine(III)-Mediated, Controlled Di- or Monoiodination of Phenols

Dipak Bhatu Patil [(1)]; César R. Solorio-Alvarado [(1)*]

[(1)]Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Guanajuato, México.

Email ID – db.patil@ugto.mx and csolorio@ugto.mx

Abstract: An oxidative procedure for the electrophilic iodination of phenols was developed by using iodosylbenzene as a nontoxic iodine(III)-based oxidant and ammonium iodide as a cheap iodine atom source. A totally controlled Monoiodination was achieved by buffering the reaction medium with K_3PO_4. This protocol proceeds with short reaction times, at mild temperatures, in an open flask, and generally with high yields. Gram-scale reactions, as well as the scope of this protocol, were explored with electron-rich and electron-poor phenols as well as heterocycles. Quantum chemistry calculations revealed PhII(OH)·NH_3 to be the most plausible iodinating active species as a reactive "I+" synthon. In light of the relevance of the iodoarene moiety, we present herein a practical, efficient, and simple procedure with a broad functional group scope that allows access to the iodoarene core unit.

***Keywords*:** Naphthol, Phenol, Iodosylbenzene, Ammonium iodide.

Introduction

Iodinated arenes and heteroarenes including indophenols are an important class of organic structures. They are ubiquitous in marine natural products such as the terpenes or prostanoids isolated from sponges Topsentia sp. or from corals of genus Clavularia viridis. In the field of medical research, iodoarenes are found in pharmacologically active drugs, in nonsteroidal hormones L-thyroxine (T4) and Liothyronine (T3), or in antifungal or bactericidal compounds. In chemistry, iodoarenes are found as starting materials in the synthesis of hypervalent I(V) or iodine(III) derivatives. They have also been found to be the best electrophiles in the Suzuki and Stille cross-coupling reactions, as well as the Sonogashira alkynylation and the Mizoroki−Heck olefination (Figure 1).

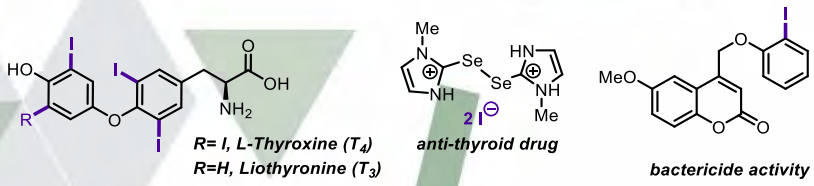
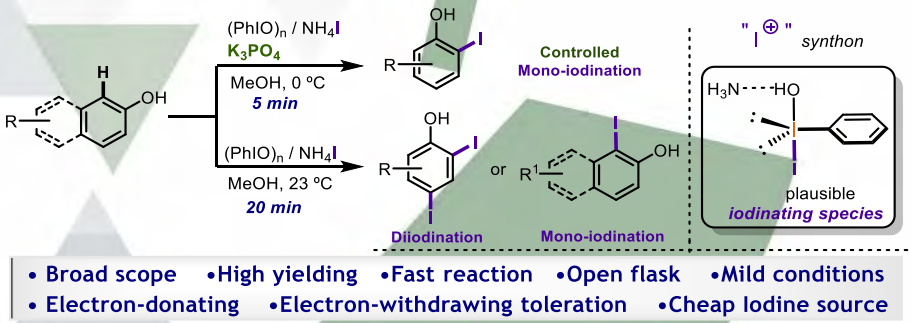


Figure 1. Relevance of the iodoarene moiety.

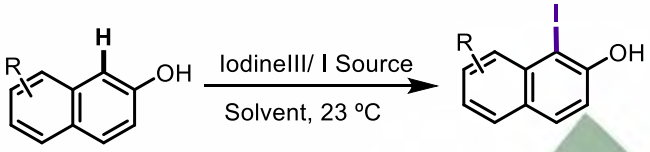
Results and discussion

Methodology-



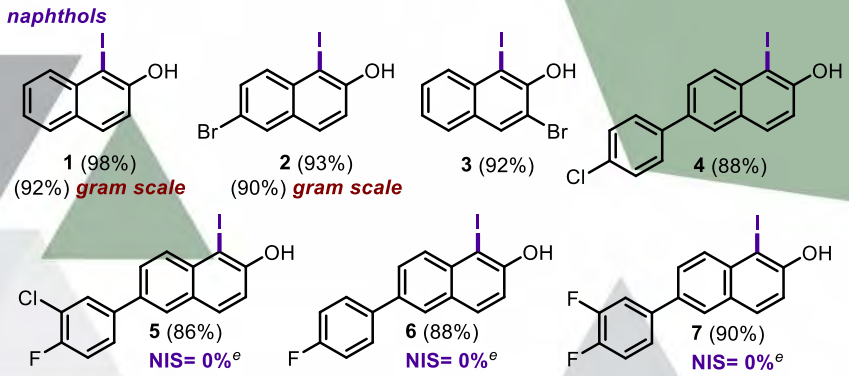
Our initial optimization of the iodination reaction used 2- naphthol as a model system, the results of which are tabulated in Table 1.

Table 1. Optimization of the Iodine(III)-Mediated Electrophilic Iodination of 2-Naphthol



entry	İodine(III) (equi)	Iodine(III) Source (equi)	Solvent	Yield %
1	PhIO (1.2)	KI (2.4)	MeOH	86
2	PhIO (1.2)	KI (2.4)	H_2O	25
3	PhIO (1.2)	KI (2.4)	MeOH/H_2O	38
4	***PhIO (1.2)***	***NH4I (2.4)***	***MeOH***	***98***

Scheme 1. Phenol Ring Scope in the PhIO/NH4I-Mediated Iodination of Phenols.

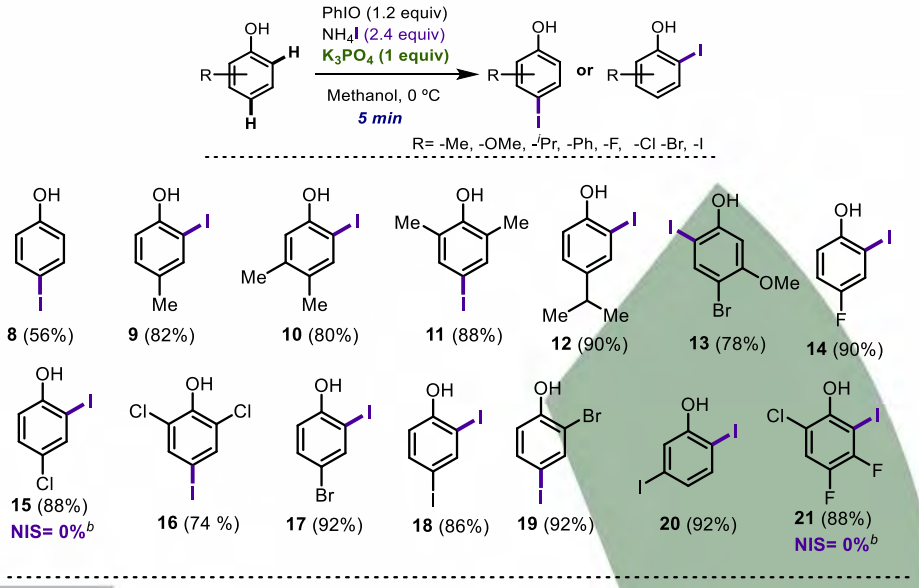


From this initial scope exploration, it is possible to conclude that the optimized conditions allow the controlled monoiodination of naphthols, while phenols are diiodinated. Inspired by these results, we were interested in developing controlled monoiodination reactions; thus, a new optimization was initiated using 4-iodophenol as the model system (Table 2).

Table 2. Optimization of the PhIO/NH4I-Mediated, Controlled Monoiodination of Phenols.

entry	PhIO (equi)	NH_4I (equi)	Additive (equi)	solvent	T (°C)	Yield (%) 34/15
1	1.2	2.4		MeOH	0	25/36
2	1.2	2.4	K_3PO_4 (1.5)	MeOH	0	80/5
3	***1.2***	***2.4***	***K_3PO_4 (1.0)***	***MeOH***	***0***	***88/--***

Scheme 2. Scope of the PhIO/NH4I-Mediated, Controlled Monoiodination of Phenols



This set of monoiodinated phenols obtained demonstrated the scope and the excellent applicability of this methodology, allowing the use of both electron-rich and electron-poor monoannular phenols. The short reaction times (ca. 5 min.), good yields, and mild and open-flask reaction conditions are important aspects to be highlighted. To the best of our knowledge, this is the first report describing a totally controlled monoiodination of phenols using a buffered system.

Conclusions

In summary, we have developed a new hypervalent iodine(III)- based iodination procedure of phenols by using iodosylbenzene (PhIO) and ammonium iodide (NH_4I) as an inexpensive source of iodine atoms. This protocol was applied to a wide range of different arenes including aromatic and heteroaromatic derivatives. The best yields were obtained with phenols having at least one free hydroxyl group, and total control over the di- or monoiodination was achieved by buffering the reaction with tribasic potassium phosphate (K_3PO_4). This novel procedure takes place under mild, open-flask, one-step, and operationally simple reaction conditions with short reaction times (5−20 min) and high yields. Initial mechanistic investigations showed $PhII(OH)\cdot NH_3$ to be the most plausible iodinating species in the process.

References

1. Nahide, P. D.; Ramadoss, V.; Juárez-Ornelas, K. A.; Satkar, Y.; Ortiz-Alvarado, R.; Cervera-Villanueva, J. M. J.; Alonso-Castro, A. J.; Zapata-Morales, J. R.; Ramírez-Morales, M. A.; Ruiz-Padilla, A. J.; Deveze-Álvarez, M. A.; Solorio-Alvarado, C. R. In Situ Formed iodine(III)-Based Reagent for the Electrophilic ortho-Chlorination of Phenols and Phenol-Ethers: The Use of PIFA-AlCl3 System. *Eur. J. Org. Chem. 2018*, **2018**, 485−493.
2. Satkar, Y.; Ramados, V.; Nahide, P. D.; García-Medina, E.; Juárez-Ornelas, K. A.; Alonso-Castro, A. J.; Chávez-Rivera, R.; Jiménez-Halla, J. O. C.; Solorio-Alvarado, C. R. Practical, Mild and Efficient Electrophilic Bromination of Phenols by a New I(III)-based Reagent: The PIDA-AlBr3 System. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 17806−17812.

SÍNTESIS DE ANÁLOGOS MONOBROMADOS DE LUTAMIDA A

Zambrano-Castro, Frida[(1)]; Navarrete-Gutiérrez, Angelica[(1)]; Montes-Ávila, Julio[(2)]; Rodríguez-Velázquez, Eustolia[(1)]; Alatorre-Meda, Manuel[(1)]; Aguirre-Hernández, Gerardo[(1)]*.

[(1)] Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana, Tijuana, B.C., México. Email: gaguirre777@gmail.com

[(2)] Programa de Posgrado en Ciencias Biomédicas, Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sin., México.

Resumen: Las Lutamidas son productos naturales aislados de organismos marinos del género Bryozoa, que han presentados diversas propiedades farmacológicas, sin embargo, se requieren de rutas de síntesis adecuadas para poder probar nuevos efectos biológicos. En este proyecto se sintetizaron análogos monobromados de Lutamida A, con el fin de realizar pruebas biológicas de citotoxicidad y antimicrobianas.

Palabras clave: Lutamida A, 3-metoxibenzaldehido, *Amathia convoluta*, antimicrobianos.

Introducción

Los invertebrados marinos poseen una fuente importante de compuestos bioactivos que sólo parcialmente han sido explorados, tal es el caso del filo Bryozoa, del cual se han aislado una gama de alcaloides con un amplio espectro de actividades biológicas, incluidas actividades antiincrustantes, antimicrobianas y antitumorales, de los tejidos de diferentes especies de briozoos.[1] La potente actividad antineoplásica de la briostatina-1, uno de los 20 macrólidos aislados del briozoo *Bugula neritina*, ha asegurado un interés continuo en la química y la actividad biológica de los compuestos aislados de los briozoos marinos.[2]

La Lutamida A es un compuesto natural aislado del briozoo *Amathia convoluta* del Golfo de México frente a la costa de Florida, el cual ha presentado propiedades farmacológicas en estudios con células tumorales.[3] En la actualidad, existe muy poca o nula información respecto a la actividad antimicrobiana de la Lutamida A, esto debido a la falta de metodologías adecuadas para la síntesis que permitan obtener suficiente muestra para realizar los estudios correspondientes. Sumado a esto, no existen estudios que comprueben la influencia en la posición del bromo en la estructura de la Lutamida A, con respecto a sus propiedades antimicrobianas. Estudios anteriores han demostrado que el grado de bromación, así como el metoxilo en el anillo aromático en su estructura, son indispensables en la actividad biológica de la molécula.[3] El objetivo de este estudio es sintetizar los análogos monobromados de Lutamida A, así como estudiar la influencia de la posición del bromo en el anillo aromático con respecto a su actividad antimicrobiana y su toxicidad celular.

Resultados y discusión

A partir de la metodología descrita obtuvieron diferentes análogos monobromados de Lutamida A (fig. 1) con rendimientos de buenos a excelentes. Los compuestos sintetizados serán probados en diferentes cepas bacterianas (*S. aureus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. serovar Typhi* y *S. dysenteriae*) para conocer su actividad biológica.

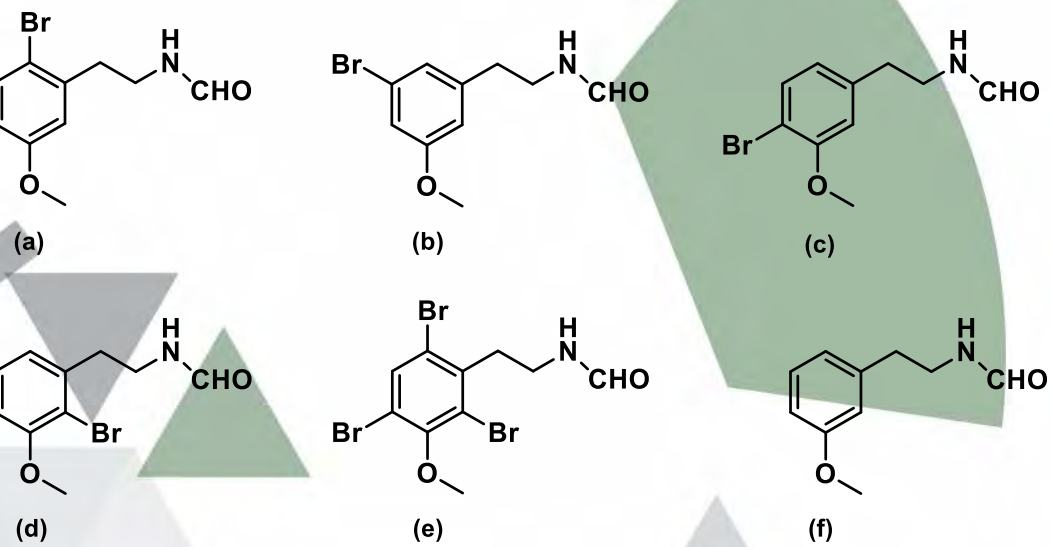


Figura 1. Análogos de Lutamida A (50-70% rend.).

Materiales y métodos

5.1 Síntesis

La ruta de síntesis consiste en la preparación de los diferentes isómeros monobromados derivados del 3-metoxibenzaldehído, vía una bromación regioselectiva. Posteriormente, se hace una reacción aldólica tipo Henry con deshidratación ácida. Finalmente, se realiza una reducción tanto del doble enlace vinílico como, del grupo nitro. Una vez obtenidas las diferentes aminas, se lleva a cabo una reacción de formilación para obtener los diferentes análogos de Lutamida A (**a**-**f**).

5.2 Pruebas biológicas

Se utilizarán dos cepas aisladas de muestras clínicas de pacientes <5 años del Instituto Nacional Pediátrico de México, D.F., proporcionadas por el laboratorio de bacteriología, cinco cepas ATCC (DIFCO Laboratorios, Michigan, EUA): *Staphylococcus aureus* 29213, *Staphylococcus aureus* 85923, *Enterococcus faecalis* 29212, *Escherichia coli* 25922*, Pseudomonas aeruginosa* 27853 y dos cepas aisladas de pacientes*: Salmonella serovar Typhi* y *Shigella dysenteriae*.

El inóculo de cada cepa bacteriana se preparará de la siguiente manera: se tomarán diferentes colonias aisladas del agar, las cuales se suspenderán en un tubo de vidrio con tapa, el cual contendrá 2 mL de disolución salina al 0.85% (p/v). Se medirá la turbidez (transmitancia) de la suspensión bacteriana a una longitud de onda de 530 nm mediante un espectrofotómetro UV-Visible (Spectronic Instruments Inc., Nueva York, EUA), ajustando al 0.5 escala de Mcfarland, equivalente a $1x10^8$ unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/mL). De esa suspensión se tomará 0.1 mL y se agregará a un vial con 9.9 mL de caldo Muller-Hilton estéril. Con ello se obtendrá una nueva suspensión bacteriana de $1x10^6$ UFC/mL.

Conclusiones

Se sintetizó una serie de seis análogos monobromados de Lutamida A derivados del 3-metoxibenzaldehico con bromo en diferentes posiciones del anillo aromático, con rendimientos entre 50-70%. Asimismo, se caracterizaron los productos obtenidos por las técnicas espectroscópicas (IR, ^{1}H RMN, ^{13}C RMN) y espectrometría de masas (EM), así como difracción de rayos X de monocristal.

Referencias

1. Maltseva, A.; Kotenko, O.; Kutyumov, V.; Matvienko, D.; Shavarda, A.; Winson, M.; Ostrovsky, A. *Nat. Prod. Res*. **2017**, *31*, 1840-1848.

2. Narkowicz, C.; Blackman, A.J.; Lacey, E.; Gill, J.H.; Heiland, K. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 938-941.

3. Hashima, H., Hayashi, M., Kamano, Y., Sato, N. *Bioorg. Med. Chem*. **2000**, *8*, 1757-1766.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIPROLIFERATIVA DE COMPUESTOS BASADOS EN OXADIAZOL FRENTE A LA LÍNEA CELULAR DE CÁNCER DE MAMA MCF-7

Jiménez-Santana, Raquel [(1)]; Magdaleno-Martínez, Grecia B [(2)]; Rodríguez-Arenas, José A[(3,4)*]; Toledano-Magaña, Yanis [(4a)*] ; García Ramos Juan C [(4b)].

[(1)]*Escuela de Ciencias, Universidad de las Américas Puebla. Email: raquel.jimenezsa@udlap.mx*

[(2)]*Escuela de Ingenierías, Universidad de las Américas Puebla. Email: grecia.magdalenomz@udlap.mx*

[(3)]*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Sauzal. Email: jose.antonio.rodriguez.arenas@uabc.edu.mx*

[(4)]*Escuela de Ciencias de la Salud, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Valle Dorado. Email: [a] yanis.toledano@uabc.edu.mx; [b] juan.carlos.garcia.ramos@uabc.edu.mx*

Abstract: El cáncer de mama es de las neoplasias con mayor incidencia en mujeres a nivel mundial. Como método para su tratamiento, compuestos basados en 1,3,4-oxadiazol han sido estudiados. En este trabajo se realizó una búsqueda bibliográfica sistemática sobre compuestos basados en 1,3,4-oxadiazol, se analizó la actividad citotóxica de 269 compuestos, recopilando datos sobre la IC_{50} frente a la línea celular de cáncer de mama MCF-7. El compuesto 241 (2-[2-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)oxazol-4-il]-5-(3,4,5-trimetilfil)-1,3,4-oxadiazol) fue el más activo con una IC_{50}=0,025±0,0018 µM. También, se identificó que, aquellos compuestos con sustituyentes metoxi tenían las mejores actividades inhibitorias. El 20.3% de los compuestos presentó mejor actividad inhibitoria y antiproliferativa que sus respectivos fármacos de referencia en los trabajos originales.

***Palabras clave*:** 1,3,4-oxadiazol, MCF-7, actividad citotóxica.

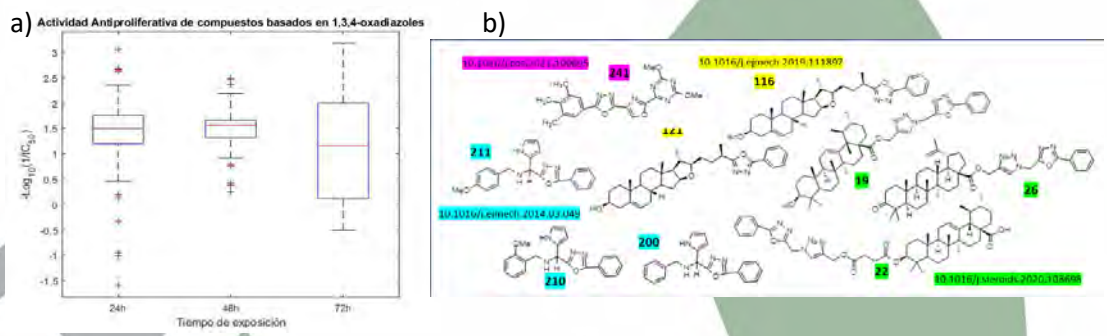
Introducción

El cáncer de mama es el segundo tipo de cáncer con mayor incidencia en mujeres[1] y la quimioterapia es uno de los tratamientos más utilizados para tratar esta neoplasia. En estas terapias, fármacos como el tamoxifeno o la doxorrubicina son utilizados como primera elección por su excelente actividad antitumoral reportada[2,3]. No obstante del efecto antiproliferativo, también se han identificado casos de fármaco-resistencia y efectos secundarios no deseables[4]. Siendo estas algunas de las razones que motivan la búsqueda de nuevos compuestos. El estudio de fármacos basados en 1,3,4-oxadiazoles con actividad antitumoral ha tenido resultados prometedores en ensayos in vitro frente a diversas líneas celulares, siendo una de ellas la línea celular de cáncer de mama MCF-7[5]. En este trabajo se realizó el análisis bibliográfico de la actividad biológica de 269 compuestos basados en 1,3,4-oxadiazoles frente a líneas celulares de cáncer de mama MCF-7.

Resultados y discusión

Se generó una base de datos con un total de 269 compuestos a partir de 20 artículos de revisión e investigación original en donde se describe la actividad antiproliferativa de cada compuesto mediante su concentración inhibitoria media (IC_{50}). De los compuestos identificados, el **compuesto 241** (2-[2-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)oxazol-4-il]-5-(3,4,5-trimetilfil)-1,3,4-oxadiazol) fue el

más activo, presentando una IC_{50}= 0,025 ± 0,0018 µM a 24 h. Este compuesto presentó una IC_{50} 84 veces más pequeña que la calculada para el fármaco de primera elección evaluado (Etopósido, IC_{50}= 2,11±0,024 µM). Su excelente actividad citotóxica se ve influenciada positivamente por la presencia de sustituyentes metilo, exactamente, un anillo 3,4,5-trimetilfenilo unido al 1,3,4-oxadiazol. Contrastando con aquellos compuestos que carecen de estos sustituyentes en un fenilo unido al 1,3,4-oxadiazol, quienes presentaron una baja actividad antiproliferativa (Compuestos **19,**



22, 26, 116, 121, 200, 210 y 211, IC_{50}= >100, >100, >100, >100, 52.97±2.47, 215.4±13.6, 441.1±10.1 y 141.6±6.1µM respectivamente) respecto a la tendencia general de los compuestos, mostrada en la Figura 1.

***Figura 1**. A) Gráfico de cajas y bigotes, la tendencia de los valores de IC50 evaluados a diferentes tiempos de exposición, adaptados con la fórmula -Log10(1/IC50) de los compuestos identificados. B) Estructuras de los compuestos mencionados en este escrito*

Suman et al[6]. reportó que los anillos trimetoxifenilo unidos a compuestos heterocíclicos presentan actividad anticancerígena, debido a que los anillos trimetoxifenilo se unen a las subunidades β de la tubulina evitando así su polimerización; esto impide que se lleve a cabo la mitosis celular, especialmente la metafase. Dicho esto, se pueden encontrar similitudes estructurales con el anillo trimetilfenilo unido al 1,3,4-oxadiazol del compuesto 241. Con base en lo expuesto anteriormente, se podría asociar la alta actividad inhibitoria del compuesto 241 con su posible actividad antitubulina.

Analizando los compuestos obtenidos de los 20 artículos científicos que presentaron una alta actividad antiproliferativa (primer cuartil), se encontraron semejanzas como la presencia de grupos metoxi, que, en ciertas estructuras mejoran la actividad biológica. Cabe destacar que, en general, los compuestos basados en 1,3,4-oxadiazol desarrollados en los últimos 10 años han presentado una alta actividad teniendo en su estructura múltiples grupos metoxi.

El 20.3% de los compuestos a los que se les determinó una IC_{50} presentaron una mejor actividad biológica respecto a los fármacos de referencia utilizados en los trabajos originales. Se observó una

tendencia similar para las IC_{50} reportadas a 24 y 48 h, salvo algunos compuestos con actividad inhibitoria atípica dentro del conjunto, sobresaliendo de los límites inferiores o superiores de la tendencia poblacional de los valores encontrados. Por otro lado, el grupo de 72 h fue aquel que presentó mayor cantidad de compuestos con valores bajos de IC_{50}, aunque es el grupo que presenta aquellos compuestos con valores de IC_{50} más altos. Finalmente, se identificó como tendencia general que los compuestos con atributos favorables pueden ser más activos a mayor tiempo de exposición.

Materiales y métodos

Se realizó una búsqueda bibliográfica sistemática en el motor de búsqueda Science Direct, contemplando la información del periodo 2012-2021, utilizando las palabras clave: 1,3,4-oxadiazol, MCF-7, actividad antiproliferativa y actividad antitumoral. Los criterios de inclusión fueron: 1) artículos con información cuantitativa principalmente de la actividad citotóxica de los compuestos frente a la línea celular MCF-7 expresando el valor de su IC_{50} en escala micromolar; 2) mención sobre la actividad antiproliferativa de los mismos; 3) consistencia en el método de evaluación utilizado, actividad biológica reportada (IC_{50}), empleo de fármaco de referencia y reporte de su IC_{50}, informe del tiempo de exposición (24, 48 o 72h) e información sobre propiedades fisicoquímicas. Como criterios de exclusión se utilizaron: el trabajo no realizó evaluaciones de actividad antiproliferativa considerando al menos un fármaco de primera elección como fármaco de referencia. Se identificaron 330 artículos, de estos, solo 20 cumplieron con los requisitos deseados para esta búsqueda, mismos que fueron ocupados para alimentar la base de datos generada.

Conclusión

El **compuesto 241** (2-[2-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)oxazol-4-il]-5-(3,4,5-trimetilfil)-1,3,4-oxadiazol) fue el más activo reportado en la literatura con una IC_{50}: 0,025 ± 0,0018 µM. Se identificó que los compuestos que presentaban una actividad antiproliferativa alta contenían en su estructura química la presencia de grupos metoxi[6]. Este grupo cuenta con la capacidad de aceptar electrones y esta característica es bien sabida que aumenta la capacidad anticancerígena en una molécula por favorecer reacciones redox. Por último, de los compuestos analizados basados en el azol 1,3,4-oxadiazol, se encontró que el 20.3% presentan mejores efectos antiproliferativos que los fármacos de referencia ocupados en los trabajos originales. Lo expuesto anteriormente proporciona una fuerte evidencia de la potencial actividad antiproliferativa de estos compuestos.

Referencias

1. Dhawan, S., Kerru, N., Awolade, P., Singh-Pillay, A., Saha, S. T., Kaur, M., & Singh, P. *Bioorg. & Med. Chem.* **2018**, *26*, 5596-5611.
2. Lakshmithendral, K., Saravanan, K., Elancheran, R., Archana, K., Manikandan, N., Arjun, H. A., & Kabilan, S. *Euro. Jour. of Med. Chem*. **2019**, 168, 1-10.
3. Ramazani, A., Khoobi, M., Torkaman, A., Zeinali Nasrabadi, F., Forootanfar, H., Shakibaie, M., & Shafiee, A. *Euro. Jour. of Med. Chem*. **2014**, *78*, 151-156.
4. Bondock, S., Adel, S., Etman, H. A., & Badria, F. A. *Euro. Jour. of Med. Chem.* **2012**, *48*, 192-199.
5. Bajaj, S., Roy, P. P., & Singh, J. *Com. Bio. and Chem*. **2018**, *76*, 151-160.
6. Suman, P., Murthy, T. R., Rajkumar, K., Srikanth, D., Dayakar, C., Kishor, C., Addlagatta, A., Kalivendi, S. v., & Raju, B. C. *Euro. Jour. of Med. Chem.* **2015**, 90, 603-619.

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL EVALUATION OF INDOMETHACIN- DERIVED NON-STEROID ANTI-INFLAMMATORY

Torres-Carbajal, Karina R. (1); Deveze-Álvarez, Martha Alicia (1); Zapata-Morales, Juan R.(1); Solorio-Alvarado, César R. (1)*

(1) University of Guanajuato, Campus Guanajuato, Division of Natural and Exact Sciences, Department of Chemistry, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Guanajuato, México.

Corresponding author Email: csolorio@ugto.mx*

Abstract: The present work describes the drug of interest: indomethacin. The strategy for the synthesis of indomethacin analogs is developed; the modifications proposed to obtain the compounds of interest, the model synthetic route, the optimal reaction conditions for the synthesis of indoles and an alternative route to obtain benzoxazines.

***Keywords*:** Indomethacin, Cyclization, Acylation, Indol, Benzoxine.

Introduction

Analgesic, antipyretic, and non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are a group of organic compounds, whose pharmacological action is the inhibition of prostaglandin synthesis, and act on the enzyme cyclooxygenase (COX).

There are 2 important groups of anti-inflammatory drugs: steroids or glucocorticoids, which are of higher potency; and non-steroids (Figure 1). [1]

Indomethacin was first synthesized in 1963 by T. Y. Shen et al., It demonstrated anti-inflammatory activity in granuloma and foot edema inhibition assays. Its anti-inflammatory and antipyretic potency was much more effective in relation to other drugs such as phenylbutazone and aminopyrine.[2]

The investigation of Shuto *et al.*[3], in the search for indomethacin analogues, selective COX-2, determined that the substitution of the methyl group by an aryl group, propitiated an interaction known as π-stacking. This interaction favored a conformer of said analog in this investigation, we decided to make our contribution (Figure 2).

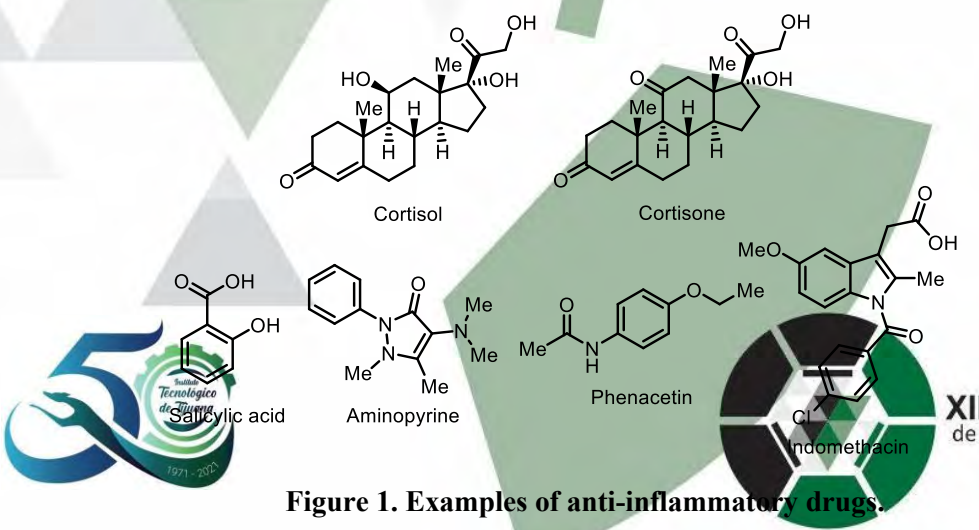


Figure 1. Examples of anti-inflammatory drugs.

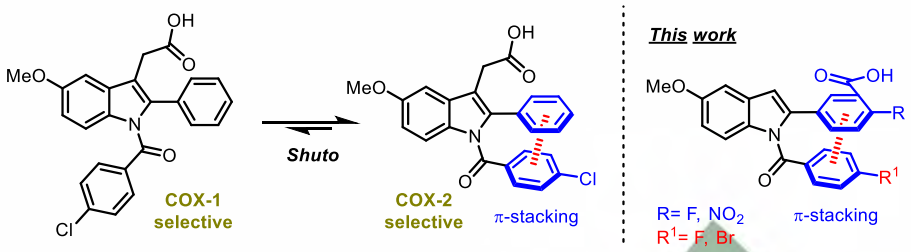
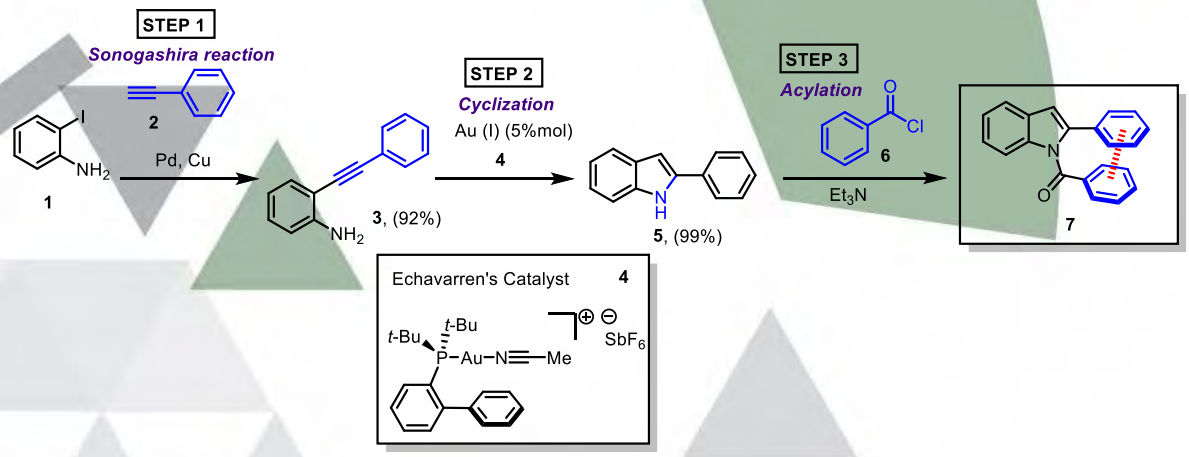


Figure 2. Relevant modifications of indomethacin and our proposal

Results and discussion

Initially, it was decided to study the synthesis route through a model system, which is described in scheme 1.

The 5-endo-dig cyclization catalyzed by the cationic complex of Au (I) known as the Echavarren catalyst4, will lead to indole.



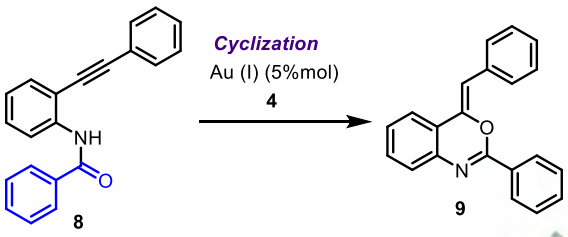
Scheme 1. Model study for the synthesis of indomethacin analogs.

Table 1 shows the results obtained in the optimization of the cyclization reaction catalyzed by the cationic Au (I) complex.

Table 1. Optimization of reaction conditions for the synthesis of indole.

Entry	Temperature (°C)	Au (mol%)	Time (h)	% Yield
1	25	5	5 min	>99
2	***25***	***1***	***1.5***	***>99***
3	25	0.5	24	n. r.
4	25	0.1	24	n. r.
5	40	0.5	24	n. r.
6	40	0.1	24	n. r.

The cyclization of substituted anilines is also carried out, obtaining disubstituted benzoxazine (scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of benzoxazine.

Materials and methods

The solvent used as the reaction medium (DCM) were dried over a 4 Å molecular mesh under a nitrogen atmosphere. The rest of the analytical reagent grade solvents were used as purchased. The purifications of the reactions were carried out by means of chromatographic columns using silica gel as the stationary phase (60-200 mesh). 1H NMR spectra were obtained on a Bruker Ascend ™ (500 MHz) and Bruker Ascend ™ (400 MHz) spectrometer in $CDCl_3$ unless another solvent is indicated.

Conclusions

It was possible to obtain a model synthetic route for the preparation of indomethacin derivatives.

The indole ring was obtained by cyclization catalyzed by the Au (I) cationic complex, as well as the optimization of the reaction conditions, obtaining the desired product with high yields.

According to the aforementioned results it was possible to establish a route for the synthesis of the modified indomethacin derivatives.

References

1. Malgor, L.A.; Valsecia, M.E. Capítulo 7. Analgésicos antipiréticos y antiinflamatorios no esteroideos (AINEs). Farmacología Médica. Vol 3. Pag 112-132.
2. Shen, T. Y.; Windholz, T. B.; Rosegay, A.; Witzel, B. E.; Wilson, A. N.; Willett, J. D.; Holtz, W. J.; Ellis, R. L.; Matzuk, A. R.; Lucas, S.; Stammer, C. H.; Holly, F. W.; Sarett, L. H.; Risley, E. A.; Nuss, G. W.; Winter, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (4), 488–489. DOI: 10.1021/ja00887a038
3. Arisawa, M.; Kasaya, Y.; Obata, T.; Sasaki, T.; Ito, M.; Abe, H.; Ito, Y.; Yamano, A.; Shuto, S. *ACS Med. Chem. Lett.* **2011**, *2* (5), 353–357. DOI: 10.1021/ml100292y.
4. Echavarren, A. – Professor Product Portal. https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemistry/professor-and-product-portal/antonio-echavarren.html (accessed April 24, 2021)

BIONANOCOMPOSITO PARA LA PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN

González-Joaquín, Marlon C.[(1)]; Martínez-Quiroz, Marisela[(1,2)*]; Oropeza-Guzmán, M. Teresita[(1)]; Gochi-Ponce, Yadira[(1)]; Odremán-Vera, Mauricio[(2)]

[(1)] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana. Boulevard Alberto Limón Padilla S/N C.P. 22500. Tijuana, B.C. México. Email: nanomarlon@outlook.com

[(2)] CETYS Universidad, Centro de Inovación y Diseño, Campus Tijuana, Av. CETYS Universidad No. 4 Fracc. El lago, Tijuana, B. C. C 22210, México.

Resumen: En el presente trabajo se implemento el uso de nuevos materiales bionanocompositos para protección de la corrosión, a partir de ácidos carbamoilbenzoicos injertados en quitosano y grafeno, esto sobre superficies metálicas como el cobre. La síntesis del bionanocomposito se logra con el uso de quitosano, haciendo reaccionar con un diánhídrido y bencilamina, lograr formar una película. El bionanocomposito se adhiere a la superficie metálica limpia que previamente llevó un tratamiento. El grafeno se utiliza como complemento de la película y se caracteriza por resistencia a la polarización. La película formada logra frenar la corrosión es un porcentaje del 27% y 50% pero con grafeno se logran porcentajes superiores al 100%.

Palabras claves: *Quitosano, corrosión, fluorescencia, grafeno, metales.*

Introducción

La mayoría de estos materiales son utilizados en distintos procesos industriales, marítimos e inclusive de construcción, por lo que esto propicia que estén en contacto con el medio ambiente y que sean propensos a ser atacados por procesos químicos y electroquímicos. Por otra parte, existen compuestos que pueden funcionar como sensores químicos, esto se debe a que en la presencia de iones generan una señal fluorescente, los compuestos de interés llamados fluorofóricos, los cuales se injertan en quitosano y un ácido carbamoil benzoico.[1]

El presente trabajo se centra en implementar el uso de nuevos materiales bionanocompositos a base de materiales fluorescentes y que puedan ser inteligentes a la presencia de un proceso corrosivo, generando o apagando una señal. El material bionanocomposito en forma de película ayudará a la protección de la corrosión ambiental de las superficies expuestas al medio ambiente, estos compuestos pueden ser sintéticos o naturales. Con el objetivo de disminuir el costo del mantenimiento de las superficies expuestas al ambiente (materiales usados en la construcción de dispositivos de intercambio de energías limpias), aumentar la durabilidad y eficiencia de los equipos. Los recubrimientos de las películas se pretenden realizar por distintos métodos, inmersión, pintado y spin coating.

Materiales y metodología

La metodología se describe en tres partes, la modificación del quitosano con el ácido carbamoil benzoico[1], la preapración de la superficie[2] y el recubrimiento en la superficie metálica[3-4].

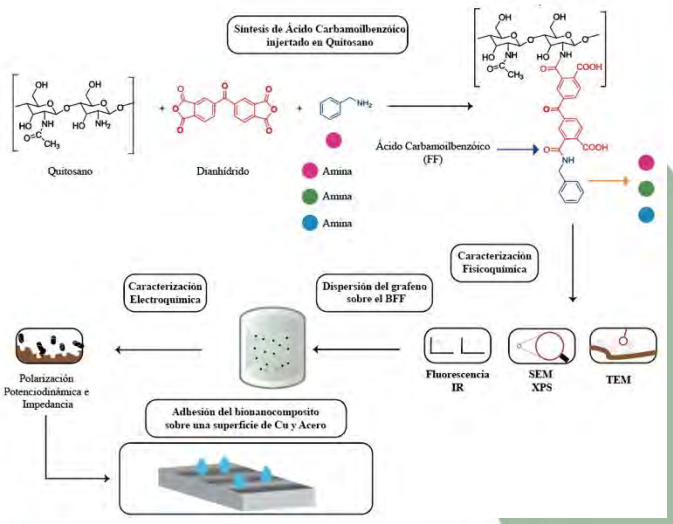


Figura 1: Metodología general para la formación del recubrimiento en superficie metálica

Resultados y conclusiones

En la Figura 2 se muestra las principales señales en el espectro de FT-IR para el compuestos ChDBA (Quitosano, Dianhídrido y Bencilamina) se observan las señales del grupo alcohol en 3700 a 3200, el grupo amino 3600 a 3200, el grupo carbono hidrógeno en 3000 a 2900, del grupo carbonilo en 1750 y finalmente el grupo carbono oxígeno en 1045 cm-1.

Las señales del grupo alcohol se hace mas presentes y con mayor intensidad debido a que al finalizar la síntesis se realizan lavados con alcohol etílico, en anexos se muestran señales de los solventes y reactivos individuales.

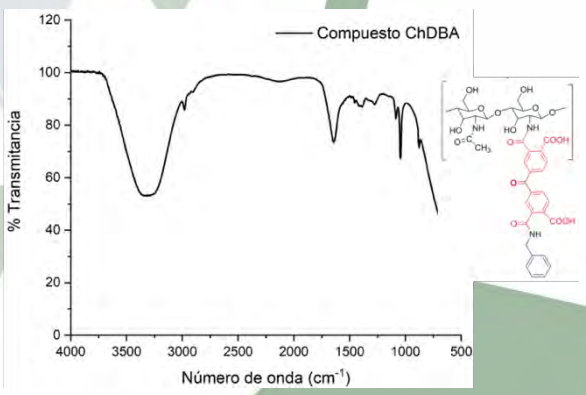


Figura 2: Espectro de FT-IR del compuesto ChDBA.

En la Tabla 1 se muestran los valores de resistencia a la polarización, donde se observa que el cobre es su estado natural tiene un valor de 8.29 y mediante la adición del recubrimiento ese valor va aumentando, de 27% hasta 50 veces más con adición de grafeno.

Tabla 1. Resistencia a la polarización para bionanocomposito

Recubrimiento con ChDBA en medio ácido		
Proceso Cu	R_P (Ω)	C_R (mm/año)
Blanco	8.29	0.10
5 mg/mL	14.36	0.10
15 mg/mL	12.23	0.09
5 mg/mL y Grafeno	456.10	0.09

Conclusión

La espectroscopia de FT-IR muestra evidencia de la síntesis de los compuestos carbamoil benzoico-injertados en quitosano mostrando señales características, también muestran fluorescencia que podría ser modificada con algunos iones. El análisis de resistencia a la polarización muestra valores apenas superiores a la naturaleza del material, por lo que no muestran un carácter representativo a la transferencia de carga por lo que su proceso de corrosión puede ser muy bajo, por otro lado, la adición del grafeno ayuda considerablemente su resistencia a la polarización mas de 50 veces su valor natural, por lo que se podría considerar como un recubrimiento para evitar la corrosión.

Referencias

[1] M. Martínez-Quiroz, E. A. López-Maldonado, A. Ochoa-Terán, G. E. Pina-Luis, and M. T. Oropeza-Guzman, "Modification of chitosan with carbamoyl benzoic acids for testing its coagulant-flocculant and binding capacities in removal of metallic ions typically contained in plating wastewater," Chem. Eng. J., vol. 332, no. September 2017, pp. 749–756, 2018.

[2] N. F. Ramli, P. N. A. Fahsyar, N. A. Ludin, M. A. M. Teridi, M. A. Ibrahim, and S. Sepeai, "Graphene dispersion as a passivation layer for the enhancement of perovskite solar cell stability," Mater. Chem. Phys., vol. 257, no. April 2020, p. 123798, 2021.

[3] H. Zhu, J. Ji, Q. Tan, M. A. Barbosa, and J. Shen, "Surface engineering of poly(DL-lactide) via electrostatic self-assembly of extracellular matrix-like molecules," Biomacromolecules, vol. 4, no. 2, pp. 378–386, 2003.

[4] K. Cai, A. Rechtenbach, J. Hao, J. Bossert, and K. D. Jandt, "Polysaccharide-protein surface modification of titanium via a layer-by-layer technique: Characterization and cell behaviour aspects," Biomaterials, vol. 26, no. 30, pp. 5960–5971, 2005.

NANOFILTRACIÓN DE AGUA RESIDUAL CON ZEOLITA CHABAZITA

Aguilar-Martínez, Xiomara E. [(1)]; Martínez-Quiroz, Marisela [(1)(2) *]; Oropeza-Guzmán, M. Teresita[(1)]
[(1)] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana. Boulevard Alberto Limón Padilla S/N C.P. 22500. Tijuana, B.C. México. Email: xiomaraeam@gmail.com
[(2)] CETYS Universidad, Centro de Innovación y Diseño, Campus Tijuana, Av. CETYS Universidad No. 4 Fracc. El lago, Tijuana, B. C. C 22210, México.

Resumen: En los últimos años han aumentado las tecnologías que permiten la descontaminación de agua y que además sean amigables con el medio ambiente. En busca de ello se eligió trabajar con materiales naturales que realicen procesos de adsorción y desorción a nanoescala, permitiendo la utilización de estos materiales en tratamientos de agua. En este trabajo se realizó la síntesis y modificación de zeolita chabazita con quitosano, obteniendo películas con resistencia mecánica. Además, se realizó una simulación de un lecho empacado con zeolita chabazita prediciendo el tiempo de operación y carga de iones metálicos en distintas áreas de la geometría utilizando el software COMSOL Multiphysics.

Palabras clave*: *Zeolita, chabazita, nanofiltración, adsorción, descontaminación.

Introducción

El problema del desabasto agua es una realidad y nos afecta a todos por igual, sobretodo en ciudades industrializadas y con gran flujo migratorio como lo es la ciudad de Tijuana. En donde se requieren procesos de descontaminación que garanticen la calidad del agua para su reutilización y aseguren que durante el proceso no se dañe el medio ambiente, además de que sean económicas. La nanotecnología ha permitido describir el comportamiento de materiales naturales que permiten intercambio de contaminantes en el agua sin la necesidad de alterar la composición química o agregar agentes externos. En el rubro de la nanofiltración podemos clasificar a las zeolitas las cuales son minerales nanoporosos que pertenecen a la familia de los aluminosilicatos.

En la región norte de Baja California una de las zeolitas más abundante es la chabazita la cual poco se a estudiado dentro de los procesos de descontaminación de agua contaminada. Aparte de su gran disponibilidad en la zona, la chabazita cuenta con un tamaño de poro por debajo de 1 nm además de sus propiedades fluorescentes que sirven como indicadores de adsorción. La zeolita chabazita con una debida activación permite la incorporación de moléculas extra a su estructura logrando modificaciones que aumente el porcentaje de efectividad en procesos de tratamiento de

agua, incorporando moléculas para variar la selección de contaminantes que se desea o requiere eliminar. Por otra parte, se realizó el análisis de simulación son el software COMSOL Multiphysics el cual permitió comprender el comportamiento de la zeolita chabazita frente a flujos de agua contaminada con iones metálicos lo que da un panorama de su comportamiento en situaciones de esta índole.

Materiales y metodología

El trabajo esta dividido en dos partes una práctica y una por simulación. Para la parte práctica se utilizaron los siguientes materiales: Zeolita Ca-Chabazita, NH_4Cl, quitosano, ácido acético, agua desionizada, acetona, etanol. En el caso de la simulación se utilizó COMSOL Multiphysics. La metodología se resume en la Figura 1. Para la metodología de la activación de zeolita se siguió la metodología de Flores-Lopez N. S. En el caso de la síntesis de modificación de la zeolita se utilizo la metodología descrita por Kolodynska et. al.

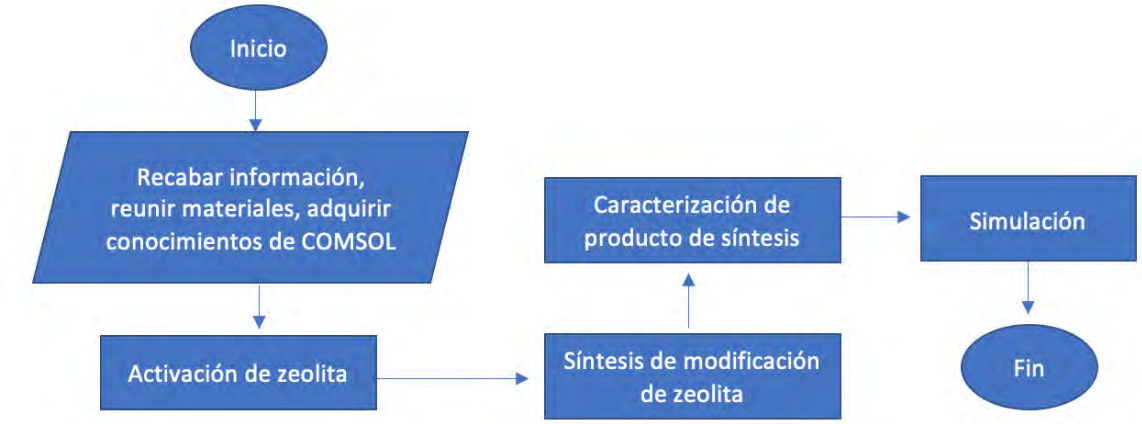


Figura 1. Diagrama de metodología general del trabajo.

Para la simulación se opto por la construcción de una geometría en dos dimensiones, el mallado fue predeterminado por el software como normal. La física principal fue descrita por la ecuación de Brinkman. Los materiales no se encontraban en la biblioteca del software por lo que se ingreso un material en blanco y se construyo desde cero tomando en cuenta las características de los materiales utilizados.

Resultados y discusiones

Dentro de los resultados más destacables del proyecto se presenta la síntesis de moléculas con la incorporación de la zeolita chabazita con la característica de presentar cavidades manométricas la incorporación de moléculas especifica le confiere la capacidad selectiva hacia

contaminantes específicos como lo son los iones metálicos. Se logró la activación de la chabazita logrando sitios activos para su posterior modificación. Se caracterizó por FT-IR la molécula de chabazita modificada con quitosano asignando en el espectro los picos característicos de cada una de las señales correspondientes a cada molécula que se conservan después de la modificación como: 1000 cm^{-1} aproximadamente correspondiente a al enlace Si-O en el caso de la chabazita y en el caso del quitosano CN en 1363 cm^{-1}, NH en 1065 cm^{-1} y antes de los 700 cm^{-1} correspondiente a los anillos aromáticos de la molécula. Se obtuvo una película con aspecto uniforma y buena flexibilidad a la manipulación, esta película se sometió a un ensayo de tensión bajo la norma D882-10 que en comparación con ensayos de tensión del quitosano reportados en la literatura se obtuvieron buenos resultados. Por la parte de la simulación se obtuvieron gráficas de nivel que representan la concentración en cada sección de la geometría sometida a simulación.

Conclusiones

Se logro sintetizar la molécula a base de chabazita y quitosano, el cual fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, identificando la presencia de las vibraciones características de cada de una de las moléculas y confirmando que se obtuvo el producto deseado. De igual manera, se logró llevar a cabo la activación de la chabazita para la liberación de sitios activos a nivel manométrico y poder realizar la modificación. La incorporación de la parte cerámica a la molécula de quitosano no interfirió en sus propiedades de buena flexibilidad a comparación de otras modificaciones realizadas por el equipo de trabajo. Esto en base a ensayos de tensión siguiendo la norma D882-10 y comparadas con ensayos de tensión de la bibliografía. Se logro realizar una simulación básica de zeolita frente a agua con contenido metálico lo que nos proporciona conocimiento del tiempo de operación optimo de 2.5 minutos en el caso de lechos empacados con zeolita chabazita y obtención del fluido sin carga catiónica.

Referencias

1. I. F. Espinoza Gallego and C. G. Symonds Argüelles, “Zeolita natural como filtro de metales pesados,” **2009**.
2. S. Kobayashi, A. Sidike, and N. Yamashita, “Luminescence spectra of chabazite-Ca, a zeolite mineral,” *Phys. Chem. Miner.*, **2012,** vol. 39, no. 6, pp. 465–470,.
3. D. Kołodyńska, P. Hałas, M. Franus, and Z. Hubicki, “Zeolite properties improvement by chitosan modification—Sorption studies,” *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, vol. 52, no. **2016**, pp. 187–196.
4. N. S. Flores-López, “Nanopartículas de Ag en Zeolitas A4 y Chabazita,” Centro de Investigación de Materiales Avanzados, **2012**.

MODELADO CINÉTICO DE LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO PARA ACRILATOS

García-Macías, Martín Yohel [(1)]; Zapata-González, Iván de Jesús [(1,2)*]

[(1)] Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22454 Tijuana, B.C. México.

[(2)]Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140 Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294

e-mail: zapata.ivan@gmail.com

Resumen: En una Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo, (ATRP) para acrilatos, se ha reportado una nueva reacción de transferencia de cadena al complejo metálico, la cual es sumamente importante para estudiar la cinética de la reacción. En este trabajo reportamos el desarrollo de un modelo matemático, empleando el método de momentos, cuyo mecanismo de polimerización toma en cuenta dicha transferencia y se analiza su efecto sobre las propiedades estructurales promedio del polímero.

***Keywords*:** modelos matemáticos, método de momento, monómeros acrílicos, backbiting.

Introducción

En la vida cotidiana el uso de polímeros ha ido en aumento conforme pasan los años, así como el desarrollo de nuevas tecnologías y técnicas de polimerización para obtener productos que satisfagan las necesidades y requerimientos nuevos. Debido a lo anterior han surgido vías de polimerización nuevas que exhiben control en la adición de monómero, como la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP), la cual es un procedimiento robusto para la mayoría de monómeros, y con gran potencial en la aplicación industrial.

Actualmente, los monómeros acrílicos son muy empleados debido a sus múltiples aplicaciones. Sin embargo, presentan una complejidad cinética por la presencia de dos tipos de radicales de propagación, radicales de cadena media (radicales secundarios) y radicales en la mitad de la cadena (radicales terciarios). Estos últimos formados por una etapa llamada backbiting, definida como una reacción de transferencia intramolecular, Aunado a esto, el presente estudio hace referencia a éste y otros factores que condicionan al mecanismo de reacción de ATRP.

En este trabajo se propone desarrollar un modelo matemático para la predicción de pesos moleculares completa, presentando un mecanismo detallado de polimerización ATRP de acrilatos. Primeramente, se desarrolla un mecanismo de las reacciones involucradas en la polimerización, así como las ecuaciones de balances poblacionales (PBE) de cada una de las especies. Posteriormente, se realiza el método de momentos, el cual se define como un método estadístico determinista, este método generalmente implica la derivación de los balances de masa de los reactivos. A diferencia del enfoque estadístico simple, este método tiene una "memoria" del historial de reacciones.[1]

Software y equipo

MATLAB® R2017b, computadora portátil, Lenovo con 6 GB de memoria RAM y procesador Intel-Core i5-3210M con 2.50 GHz de uso.

Diseño del esquema cinético

El modelo cinético para una reacción de ATRP normal, está representado en la **Esquema 1**, al igual que las distintas variantes de esta técnica condicionan al mecanismo de reacción, a emplear nuevas rutas cinéticas.

$$X\text{-}P_n + Cu^{I}/Ligando \underset{k_{desact}}{\overset{k_{act}}{\rightleftharpoons}} P_n^{*} + X\text{-}Cu^{II}/Ligando$$

Esquema 1. Mecanismo propuesto para ATRP. [2]

La técnica ATRP, se distingue por tener un equilibrio entre el complejo activador/desactivador y un polímero "durmiente", XPnS y XPnT, el cual es altamente reactivo, por lo que existe una breve interacción que forma a los radicales propagantes, PnS y PnT. Sin embargo, el mecanismo de reacción en acrilatos esta condicionado por el paso llamado "backbiting" como se muestra en la Figura 1.

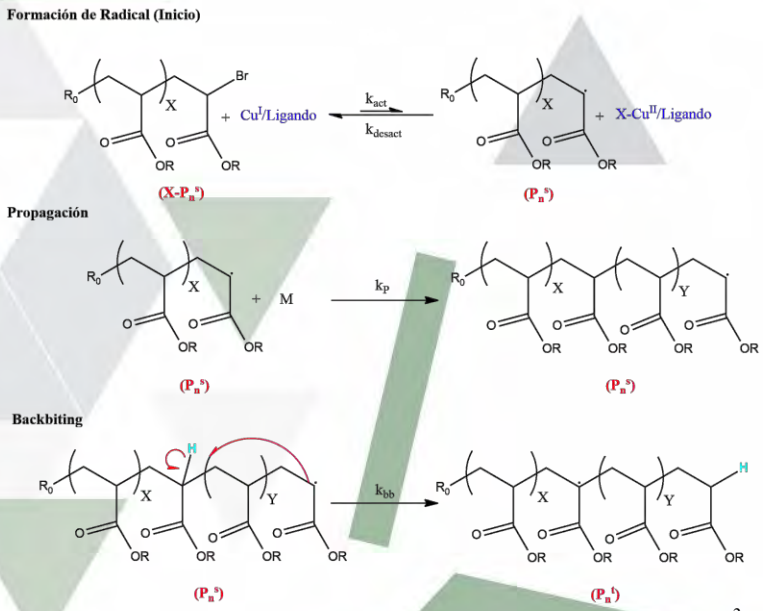


Figura 1. Mecanismo de rección por la técnica de ATRP.[3]

Resultados y discusión

Para la aplicación del QSSA, es necesario que las ecuaciones para los radicales primarios y vivos, sean aproximadas a cero, para obtener las Ecuación (48) y (49).

$$\left[I^*\right] = \frac{-b_1 + \left\{b_1^2 - 4a_1c_1\right\}^{\frac{1}{2}}}{2a_1}$$

Donde

$$a_1 = 2fk_d\left[In\right],\quad b_1 = k_{dL}\left[XCu^{II}/L\right] + k_i\left[M\right]\quad c_1 = k_{aL}\left[IX\right]\left[Cu^{I}/L\right] \tag{48}$$

$$\left[R^*\right] = \frac{-b_2 + \left\{b_2^2 - 4a_2c_2\right\}^{\frac{1}{2}}}{2a_2}$$

Donde

$$a_2 = 2k_{t_0},\quad b_1 = k_{dR}\left[XCu^{II}/L\right] + k_r\left[M\right]\quad c_1 = k_{aR}\left[XR\right]\left[Cu^{I}/L\right] \tag{49}$$

De manera que, para la aplicación de RSQSSA es necesario la confirmación de la validez de las ecuaciones resueltas por QSSA. Sin embargo, es necesario de la solución de las ecuaciones de momento cero, uno y dos.

Conclusiones

La polimerización radicálica por transferencia de átomo se ha descrito por el esquema cinético propuesto, que contempla factores que afectan directamente a variantes distintas de este tipo de polimerización, como lo son ATRP normal, inversa, SR&NI, AGET, ARGET e ICAR. Por lo que el modelo cinético planteado satisface la simulación de la polimerización del MBA con la implementación de sus parámetros cinéticos.

Referencias

(1) Mastan, E.; Zhu, S. Method of Moments: A Versatile Tool for Deterministic Modeling of Polymerization Kinetics. *Eur. Polym. J.* **2015**, *68*, 139–160. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018.

(2) Tang, W.; Matyjaszewski, K. Kinetic Modeling of Normal ATRP, Normal ATRP with [CuII] 0, Reverse ATRP and SR & NI ATRP. *Macromol. Theory Simulations* **2008**, *17* (7–8), 359–375. https://doi.org/10.1002/mats.200800050.

(3) Ribelli, T. G.; Augustine, K. F.; Fantin, M.; Krys, P.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. Disproportionation or Combination? The Termination of Acrylate Radicals in ATRP. *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7920–7929. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01552.

TITLEHALOGENATION OF ARENES MEDIATED BY IODINE(III): AlX_3 (X = Cl, Br) source of halogen and responsible for depolymerization of iodosylbenzene.

Segura-Quezada, Luis A.[(1)]; Solorio-Alvarado, César R.[(1)*]; Ruiz-Padilla, Alan J.[(2)] Ramírez-Morales, Marco A.[(2)]

[(1)]*Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto., México. Email: csolorio@ugto.mx*

[(2)]*Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Farmacia, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto., México.*

Abstract: Efficient chlorination and bromination of arenes mediated by the $(PhIO)_n/AlX_3$ (X = -Cl, -Br) system are described. This process involves the chlorination and bromination of different arenes in mild conditions and in an open flask, thanks to the double role of AlX_3, it allows the depolymerization of iodosylbenzene at the same time that it acts as a source of halogen by transferring the chlorine or bromine atoms to the center. of iodine(III). To our knowledge, this is the first report describing the dual role of aluminum salts applied to the direct chlorination and bromination of C-H of arenes

***Keywords*:** Depolymerization of $(PhIO)_n$, Chlorination and bromination of arenes, Iodosylbenzene.

Introduction

Chloroarenes can be found in nature as griseofulvin, which is a metabolite of *Penicillium griseofulvum,* which was described by Oxford in 1939[1]. Griseofulvin is an antifungal used for fungal skin infections. Other examples of natural chloroarenes would be Chloropestolide A[2], which is an antitumor metabolite, and Chloropupuceananine[3], which is an extract isolated from the marine sponges *Axinyssa aplysinoides* and is an inhibitor of HIV-1 replication. In the case of bromophenols, they have been isolated from the red algae *Polysiphonia urceolata* (Rhodomelaceae)[4]. The antioxidant capacity of these algae is attributed to them, since they eliminate 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl free radicals. In 1999[5] Gribble isolated a brominated derivative of phenylethylamine in sea squirts Cnemidocarpa bicornuta which confers very important properties. to this type of sea squirts. An important application of bromoarenes is used as flame retardants such as 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A[6] these are used in textiles, furniture, electrical products and wood varnishes (Figure 1).

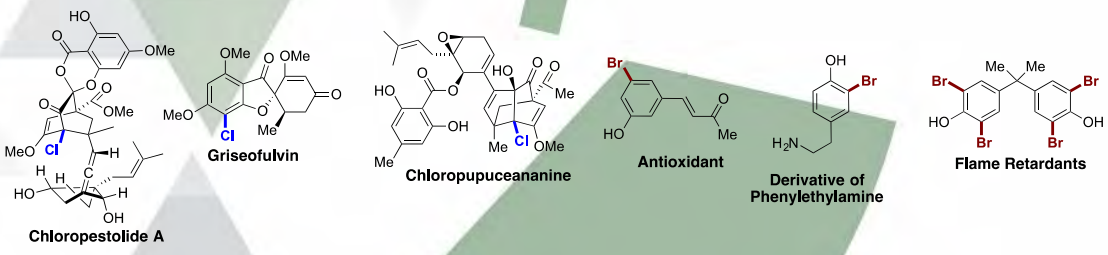
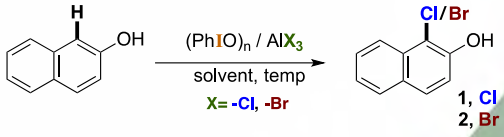


Figure 1. Relevant Chlorine- and Bromoarenes

Results and discussion

Table 1. Optimization for the chlorination of arylphenols using the $(PhIO)_n/AlX_3$ (X = -Cl, -Br) system.[a]



Entry	$(PhIO)_n$ (equiv)	AlX_3 (equiv)	Disolvent, Temp (°C)	Yield (%)[b]
1	1,1	$AlCl_3$ (1,2)	MeCN, 23	58
2	***1,2***	***$AlCl_3$ (2,4)***	***MeCN, 23***	***94***
3	1,2	$AlCl_3$(2,4)	MeCN, 40	69
4	-	$AlCl_3$ (2,4)	MeCN, 23	n. r.
8	1,1	$AlBr_3$ (1,2)	MeCN, 23	47
9	***1,2***	***$AlBr_3$ (2,4)***	***MeCN, 23***	***98***
10	1,2	$AlBr_3$ (2,4)	MeCN, 40	61
11	-	$AlBr_3$ (2,4)	MeCN, 23	n. r.

[a]Reaction conditions: 2-naphthol (0.5 mmol), solvent (0.3 M), 23 ° C, open flask. [b]Isolated yield. [c]Increase in temperature to 40 ° C, n. r. = no reaction observed. c. m. = complex reaction mixture.

With the optimal chlorination and bromination conditions in hand, we proceeded to explore the scope of this protocol. Using 1.2 equiv of (PhIO) n and 2.4 equiv of AlX_3 (X = -Cl, -Br).

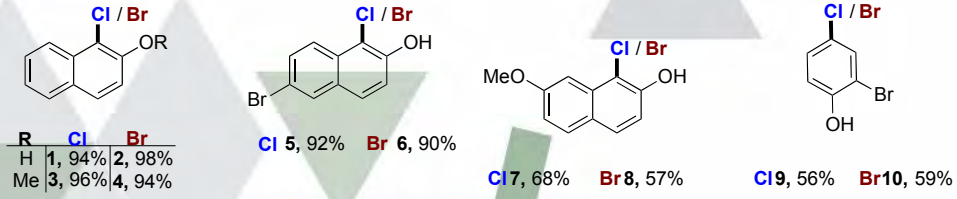


Figure 2. Extent of chlorination and bromination of phenols and phenol-ethers mediated.

Materials and methods

In an oven-dried 25 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, the reaction was set up with $(PhIO)_n$ (0.6 mmol, 1.2 equiv) and acetonitrile (0.15 M) at 25 ° C. After vigorous stirring, a heterogeneous mixture was obtained. Then the aluminum trichloride or tribromide salt AlX_3 (X = -Cl, -Br) (1.2 mmol, 2.4 equiv) was added. Stirred an additional 10 min. As a result, a white precipitate appears for $AlCl_3$ and an orange-yellow precipitate for $AlBr_3$. Next, the naphthol or its corresponding methyl ether derivative (0.5 mmol, 1 equiv) was added and stirred at 25 ° C until the total consumption of the starting material (generally 10 to 25 minutes) was evaluated. by TLC. To

quench the reaction, EtOAc (5 mL) was added and concentrated in vacuo. The purification was carried out by column chromatography with AcOEt/Hexanes as the system used to obtain our desired product. Finally, the compounds were characterized using ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR using CDC_{l3}.

Conclusions

The optimization of the arenes chlorination and bromination reaction was achieved using the $(PhIO)_n$ (1.2 equiv) system and the aluminum salt that is the source of the halogenating species $AlCl_3$ and $AlBr_3$ (2.4 equiv). AlX_3-mediated depolymerization of Iodosylbenzene was supported by HRMS. To our knowledge, this is the first report to describe the dual role of aluminum chloride and bromide salts in depolymerization, and as a source of halogen by transferring aluminum to the Iodine (III) center. It was possible to describe a reaction that takes place in a short time 15-25 min, under mild conditions. As well as the optimization of the chlorination and bromination reaction of arenes using the $(PhIO)_n$ (1.2 equiv) system. The aluminum salt that is the source of the species responsible for the depolymerization of $(PhIO)_n$ and source of halogen.The main conclusions of the work are described in this section.

References

1. Oxford, A. E., Raistrick, H., Simonart, P. *Biochem. J.,* **1939**, 33, 240−248.
2. Liu, L., Li, Y., Liu, S., Zheng, Z., Chen, X., Zhang, H., Guo, L., Che, Y. *Org. Lett*., **2019**, 11, 2836–2839.
3. Liu, L., Liu, S., Jiang, L., Chen, X., Guo, L., Che, Y. *Org. Lett.,* **2008**, 10, 1397–1400.
4. Li, K., Li, X., Jia, N., Wanga, B. *Bioorg Med Chem.*, **2007**, 1521, 6627-6631.
5. Gribble, G. W. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 335–346.
6. Kowalski, B., Mazur, M. *Water Air Soil Pollut.*, **2014**, 225, 1866.
7. S˙ et, B.; Zupan, M.; Zupet, P. *Tetrahedron*, **1984**, 40, 1603-1606.
8. Wang, M., Zhang, Y., Wang, T., Wang, C., Xue, D., Xiao, *J. Org. Lett.*, **2016**, 18, 1976-1979.
9. Braddock, D. C., Cansell G., Hermitage, S. A. *Synlett*, **2004**, 3, 61-464.
10. Zhou, Z., He, H. *Synthesis*, **2011**, 2, 207-209.

DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GLUCOSA USANDO NANOCOMPOSITOS DE PLATINO/POLITIOFENO/NANOTUBOS DE CARBONO

Toledo Bonola, Carla Marlene [(1)]; Félix Navarro, Rosa María [(1)]; López Rosas, Deisly Mildred [(1)]; Reynoso Soto, Edgar Alonso [(1)*]; Silva Carrillo Carolina [(1)*]

a Centro de Graduados e Investigación. Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Tijuana. C. P. 1166. Tijuana, B. C. 22000, México Email: carolina.silvac@tectijuana.edu.mx, edgar.reynoso@tectijuana.edu.mx

Abstract: Se desarrolló un nanocomposito Pt/PTF/NTC utilizando un método sencillo, se caracterizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y técnicas electroquímicas. Se obtuvieron pequeñas partículas de platino (Pt), que esta embebidas en el politiofeno (PTF), este material envuelve el nanotubo de carbono (NTC) de manera homogénea. El nanomaterial fue empleado en la determinación electroquímica de glucosa en medio básico. Este nanomaterial arrojo una sensibilidad de 6.82 µA/µM de glucosa en un intervalo de detección de entre 2 a 10 µM, además en presencia de diversas interferencias es altamente selectivo a glucosa.

***Keywords*:** Sensor, glucosa, electroquímica, Pt/PTF/NTC

Introducción

La diabetes en México había sido la primera causa de muertes antes de que llegara la pandemia del virus sars-cov2 a nuestro país, las personas diabéticas han tenido complicaciones graves al contraer el virus sars-cov2. Dentro del tratamiento, el enfermo debe monitorear de forma continua los niveles de glucosa y para ello se utilizan sensores de glucosa. Un sensor es un dispositivo analítico que tiene la capacidad de determinar especies químicas debido a cambios específicos en una de sus propiedades, los sensores constan de un transductor acoplado a una fase de reconocimiento o químicamente selectiva.[1] Los biosensores electroquímicos son los sensores que gobiernan el mercado de la detección glucosa, tienen una alta sensibilidad de la glucosa en tiempo real, sin embargo la mala comunicación eléctrica entre el sitio activo de la enzima y el electrodo, y la lixiviación de la enzima han sido una gran problema para su uso.[2-3], además son altamente sensibles a factores ambientales como pH, temperatura y humedad.[4] Debido a esto, se han realizado muchos esfuerzos por generar sensores no enzimáticos, y con ello se ha requerido el desarrollo de nuevos materiales que presenten alta sensibilidad y selectividad en la determinación de glucosa.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se observan las imágenes SEM del nanomaterial Pt/PTF/NTC, la micrografía a baja resolución muestra estructuras tubulares típicas de NTC, y una rugosidad evidente en la superficie de los NTC por el PTF embebido en la superficie, además el contraste de la imagen evidencia las partículas de Pt, formadas durante el proceso de oxidación del tiofeno en presencia de iones Pt^{4+}. La

imagen de alta resolución muestra pequeñas partículas metálicas que decoran homogéneamente al NTC recubierto con PTF.

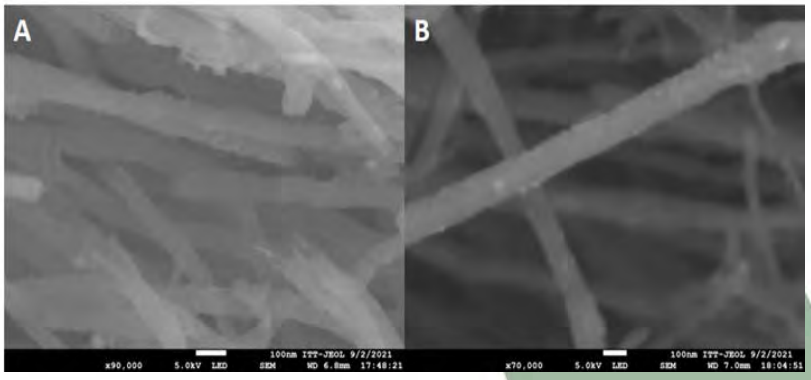


Figure 1. Micrografías SEM a baja (A) y alta (B) resolución.

La determinación de glucosa se realizó empleando la voltamperometría cíclica (VC) en 0.1M de KOH como se muestra en la Figura 2. En ausencia de glucosa el VC muestra un incremento de la corriente en el barrido anódico debido a la adsorción de -OH en la superficie del nanocomposito y la generación del polarón positivo generado por el PTF. Al incorporar la glucosa a la solución se observó un evidente decremento de la corriente anódica a altos potenciales. En el barrido catódico a bajos potenciales se observa un cambio de corriente a -0.35 V vs Ag/AgCl atribuido a la reducción del polarón positivo del tiofeno generado por la incorporación de la glucosa.[5] En el inserto se muestra la curva de calibración del sensor, donde se evidencia que la sensibilidad es de 10 µA/ µM de glucosa en un intervalo lineal de 2 a 10 µM de glucosa.

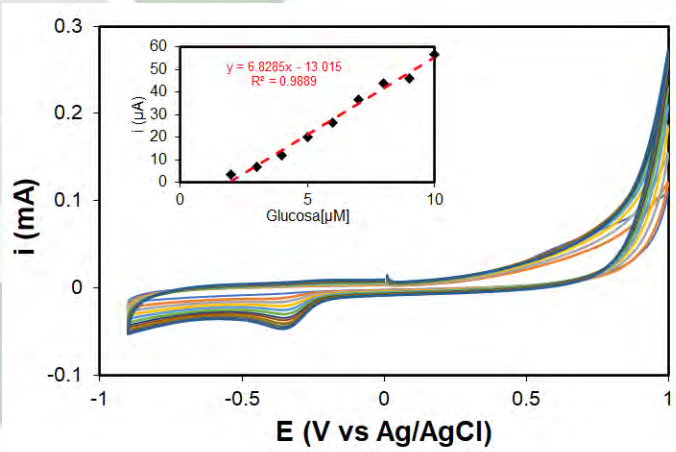


Figura 2. Voltamperograma cíclico del nanomaterial Pt/PTF/NTC en presencia de diferentes concentraciones de glucosa en KOH 0.1 M a 100 mV/s. Inserto: curva de calibración.

Materiales y métodos

Síntesis del nanomaterial Pt/PTF/NTC. Se dispersó el NTC en agua, se adicionaron 2.5 moles del precursor de platino y 1.3 moles de tiofeno, se dejó agitando por 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se filtró y lavo con metanol, agua y acetona. Se dejó en un horno a 60 °C por 12 h.

Caracterización de los nanomateriales Pt/PTF/NTC. El material sintetizado se caracterizó mediante diversas técnicas fisicoquímicas como SEM, TGA y Raman. También por técnicas electroquímica como voltamperometría cíclica empleando el ion redox de $Fe[CN_6]^{3-/4-}$.

Determinación electroquímica de glucosa con el nanomaterial Pt/PTF/NTC. El experimento se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, electrodo de carbón vitreo como electrodo de trabajo, un espiral de Pt como contraelectrodo y un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se empleó la voltamperometría cíclica para la determinación de glucosa aplicando un potencial de entre -0.90 a 1.00 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en un electrolito 0.1 M de KOH.

Conclusions

Se desarrolló el nanomaterial Pt/PTF/NTC por un método muy sencillo de química verde, se caracterizó por diversas técnicas fisicoquímicas que evidenciaron que el NTC estaba envuelto con PTF y nanopartículas de Pt de manera homogénea, adema demostró una alta sensibilidad y selectividad hacia glucosa en medio básico a muy bajas concentraciones.

References

1. Ho, C.; Itamura, M.; Kelley, M.; Hughes, R. *Sandia National Laboratories* **2001**, California E.E.U.U..

2. Jody, L.H.; Ellen, M.A.; Ward, W.K. *J. Diabetes Sci. Tech*. **2007**, *1*, 18–27.

3. Yang, X.; Hua, L.; Gong, H.; Tan, S.N. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 478, 67–75.

4. Kong L.; Ren Z.; Du, S.; Wu J.; Fu H. *Chemical. Commun.* **2014**, 50, 4921-4923.

5. Namsheer K.; Chandra S. R. *RSC Adv.* **2021**, 11, 5659–5697.

EFECTO DE LA ADICIÓN DE ZINC SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN DE ALTA ENTROPÍA AlCoFeNiMoTiZn PRODUCIDA POR METALURGIA DE POLVOS

Avila-Rubio, Miguel Armando [(1)]; Baldenebro-López, Francisco Javier [(1) *]; Carreño-Gallardo, Caleb [(2)]; Garza-Montes de Oca, Nelson Federico [(3)].

[(1)] Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa. Prol. Ángel Flores y Fuente de Poseidón S/N, 81223 Los Mochis, Sinaloa, México. Email: miguel.avila.fim@uas.edu.mx
[(2)] Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31136 Chihuahua, Chihuahua, México.
[(3)] FIME, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México.

Abstract: Se sintetizaron las aleaciones de alta entropía AlCoFeNiMoTi y AlCoFeNiMoTiZn por medio de aleado mecánico y sinterización. El análisis microestructural de ambos sistemas se evaluó mediante caracterización de microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia de energía dispersiva. Los resultados indicaron que, en estado de molienda, la solución solida de tipo Mo BCC prevalece, albergando al resto de elementos en su estructura cristalina. Además, una interesante perdida de Zn durante el proceso de sinterizado condujo a una microestructura más fina y menor porosidad en la aleación AlCoFeNiMoTiZn comparada con la aleación AlCoFeNiMoTi.

Palabras clave: Aleaciones de alta entropía, metalurgia de polvos, aleado mecánico, microestructura.

Introducción

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) son una novedosa clase de materiales metálicos que, desde su aparición en 2004, son tema de interés en el campo de la ciencia de materiales. Las HEAs tienen una química inusual, fuera de la metalurgia convencional, contienen al menos cinco elementos en concentraciones de entre 5 y 35%, y tienden a formar soluciones tipo BCC y/o FCC.[1] Diferentes autores han informado sobre el efecto directo de distintos elementos sobre las propiedades físicas y químicas de las HEAs. Actualmente, las HEAs más estudiadas contienen elementos como Ni, Co y Fe.[2,3] Existiendo escasos reportes sobre el efecto de elementos como el Zn, Si, Sn o Li en la microestructura y propiedades de las HEAs. Resulta interesante analizar el efecto microestructural que genera cada elemento dentro de una HEA, especialmente aquellos menos utilizados. Uno de los métodos más eficaces para producir aleaciones por metalurgia de polvos es el aleado mecánico, técnica de estado sólido capaz de obtener materiales nanocristalinos con propiedades atractivas. Es sabido que las aleaciones producidas por aleado mecánico consiguen una distribución química homogénea y mayor tendencia a formar soluciones sólidas.[4] Sin embargo, en el campo de las HEAs, la síntesis de nuevas aleaciones se centra en otras técnicas metalúrgicas. El presente trabajo estudia el efecto de la adición de Zn en la microestructura de una HEA, sintetizada por metalurgia de polvos. Exponiendo los resultados de caracterización de microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia de energía dispersiva de las aleaciones AlCoFeNiMoTi y AlCoFeNiMoTiZn.

Materiales y métodos

Para la síntesis de HEAs AlCoFeNiMoTi y AlCoFeNiMoTiZn se utilizaron polvos elementales de Al, Co, Fe, Ni, Mo, Ti y Zn con pureza superior al 99.5% y tamaño inferior a 75 μm. Se empleó un molino de alta energía SPEX 8000M, con vial y bolas de acero endurecido como medio de molienda, relación peso 10:1 (bolas: polvo), atmósfera de argón y metanol como agente controlador de proceso. El tiempo de molienda fue de 15 horas. Los polvos se conformaron uniaxialmente en frio con un esfuerzo de 1 GPa. Mismos que se sinterizaron al vacío a 1200 °C durante 3 horas.

Resultados y discusión

Inicialmente, los polvos elementales muestran una superficie uniforme y definida. Posterior a la molienda, su forma característica se pierde, dando lugar a polvos con formas irregulares y superficies rugosas, debido al impacto constante de los medios de molienda sobre la mezcla inicial de polvos, **Figura 1a** y **1d**. Lo que conduce a la formación de soluciones sólidas durante el proceso de aleación mecánica. La principal diferencia morfológica entre las aleaciones radica en el tamaño de partículas. AlCoFeNiMoTi con un promedio de partícula de 17 μm y AlCoFeNiMoTiZn 9 μm. El menor tamaño de partículas sugiera que la adición de Zn favorece el mecanismo de fractura sobre el de la soldadura dentro del proceso de aleación mecánica. La **Figura 1b** y **1e** muestran el patrón SAED y correspondiente imagen de campo oscuro de ambas aleaciones. Se observó que los cristales que componen a las aleaciones poseían un tamaño a nivel nanométrico, 9 y 7 nm respectivamente. Después de analizar cada aleación se identificaron señales de planos cristalográficos, con un parámetro de red calculado de 0.314 nm, que coincide con el del Mo puro. Sugiriendo que la solución solida principal en ambas aleaciones es BCC de tipo Mo. El porqué la estructura Mo predomina apunta a varias causas. Al ser el elemento más duro, los demás elementos tienden a disolverse en el Mo. Además, su gran parámetro de red y tamaño atómico, en comparación con el resto de elementos, vuelve más fácil que se incorporen dentro de su celda y no en otra. La **Figura 1c** y **1f** muestran la microestructura de las aleaciones posterior al proceso de sinterizado. Donde tres fases fueron observadas en cada aleación. Por EDS (**Tabla 1**), fue posible identificar que el contenido de Zn de la aleación AlCoFeNiMoTiZn era inexistente. Lo que sugiere que durante el proceso de sinterizado el Zn se pierde a causa de la elevada temperatura. Si bien el número de elementos posterior al sinterizado es el mismo en ambas aleaciones, existieron diferencias marcadas entre la AlCoFeNiMoTi y AlCoFeNiMoTiZn. Destacando el favorecimiento de densificación y mayor refinamiento microestructural en la aleación que contuvo Zn. Pudiendo

asumir que existe una relación entre el cambio microestructural de esta HEA debido a la incorporación de Zn y su posterior perdida.

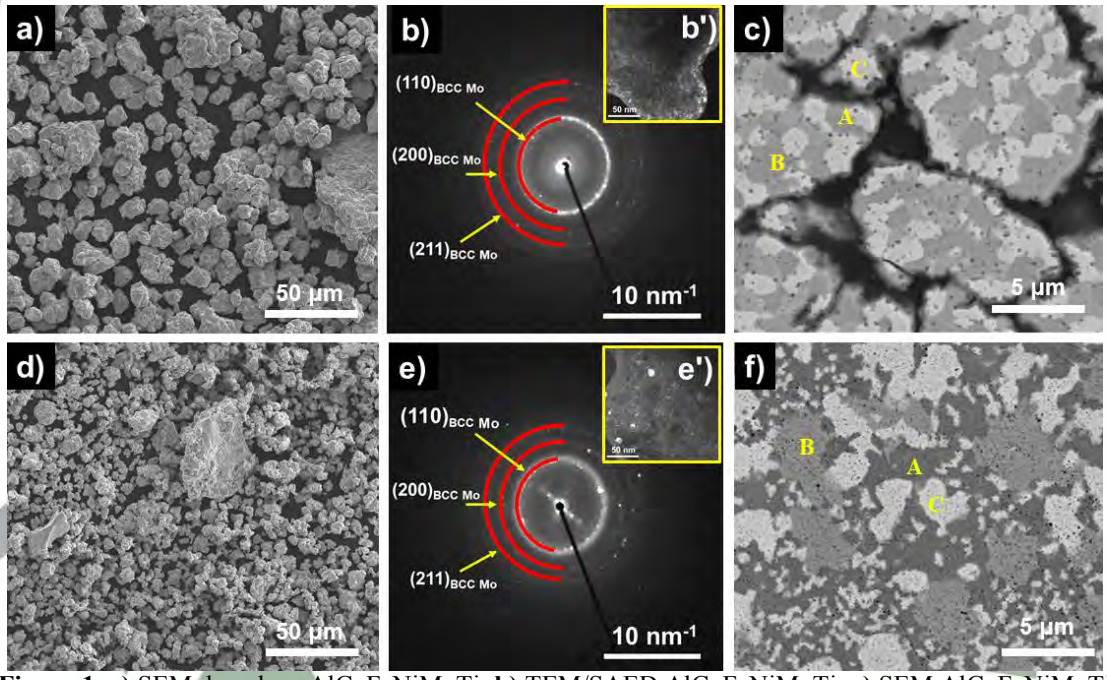


Figura 1. a) SEM de polvos AlCoFeNiMoTi; **b)** TEM/SAED AlCoFeNiMoTi; **c)** SEM AlCoFeNiMoTi sinterizado; **d)** SEM de polvos AlCoFeNiMoTiZn; **e)** TEM/SAED AlCoFeNiMoTiZn; **f)** SEM AlCoFeNiMoTiZn sinterizado.

Tabla 1. Composición de fases en HEAs sinterizadas (SEM/EDS).

Sample		***Element at. %***						
	Phase	***Al***	***Co***	***Fe***	***Ni***	***Mo***	***Ti***	***Zn***
AlCoFeNiMoTi	*A*	*24.3*	*17.6*	*19.2*	*30.2*	*2.0*	*6.7*	*-*
	B	*11.6*	*19.7*	*25.0*	*10.7*	*28.5*	*4.5*	*-*
	C	*7.1*	*21.0*	*26.6*	*13.3*	*27.3*	*4.7*	*-*
AlCoFeNiMoTiZn	*A*	*30.5*	*18.3*	*18.8*	*29.5*	*1.1*	*1.8*	*ND**
	B	*13.8*	*24.3*	*31.6*	*21.6*	*7.2*	*1.5*	*ND**
	C	*12.4*	*15.9*	*16.0*	*11.3*	*41.7*	*2.7*	*ND**

*ND=No detectado.

Conclusiones

Se logró analizar el efecto de la incorporación de Zn como parte de la HEA AlCoFeNiMoTiZn, comparándola con una similar AlCoFeNiMoTi. Donde se pudo observar que posterior al sinterizado el contenido de Zn de la muestra AlCoFeNiMoTiZn se pierde. Sin embargo, su presencia favoreció tanto el refinamiento microestructural como la densificación durante el proceso de síntesis, si se compara con su homóloga AlCoFeNiMoTi. Lo que sugiere que, utilizando elementos con bajo punto de ebullición pueden ayudar a controlar y manipular la microestructura de HEAs.

Referencias

1. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen. *Mater. Sci. Forum*. **2007**, *560*, 1–9.
2. J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda. *Powder Metall*. **2019**, *62*, 84–114.
3. M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, and B. S. Murty. *J. Mater. Res*. **2019**, *34*, 664–686.
4. R.A. Sekhar, S. Samal, N. Nayan, S.R. Bakshi. *J. Alloys Compd*. **2019**, *787*, 123–132.

SÍNTESIS DEL NANOMAMETARIAL PALADIO/POLITIOFENO/NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA DETERMINACIÓN DE GLUCOSA

Méndez Ibáñez, Samantha Jaqueline [(1)]; Félix Navarro, Rosa María [(1)]; López-Rosas, Deisly Mildred [(1)]; Reynoso Soto, Edgar Alonso [(1)*]; Silva Carrillo Carolina [(1)*]

1 Centro de Graduados e Investigación. Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Tijuana. C. P. 1166. Tijuana, B. C. 22000, México Email: carolina.silvac@tectijuana.edu.mx, edgar.reynoso@tectijuana.edu.mx

Abstract: *Se preparó un material hibrido Pd/politiofeno/NTC utilizando un método oxido-reducción, el nanomaterial fue caracterizado mediante diversas técnicas fisicoquímicas, microscopia electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia Raman. El material hibrido mostro una buena sensibilidad de 20.272 µA/µM en la detección de glucosa en un intervalo lineal de entre 2 a 10 µM. La caracterización fisicoquímica demostró que se generaron pequeñas nanopartículas con diámetros alrededor de 9 nm y espesores del polímero alrededor de 10 nm.*

Keywords: Glucosa, cuantificación, electroquímica, Pd/politiofeno/NTC

Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) reporto que el número de personas con diabetes aumentó de 108 millones en 1980 a 422 millones en 2014 a nivel mundial. Entre el 2000 y 2016, se ha registrado un incremento del 5% en la mortalidad prematura en personas diabéticas.[1] El Instituto de Nacional de Salud Pública de México ha publicado que desde el año 2000, la diabetes mellitus en México es la primera causa de muerte entre las mujeres y la segunda entre los hombres.[2] Se utilizan múltiples pruebas de laboratorio para el diagnóstico y manejo de pacientes con diabetes. La concentración de glucosa en sangre es el principal criterio de diagnóstico para la diabetes con nivel de hemoglobina glucosilada (HbA1c), es la prueba más exitosa para darle seguimiento a un paciente diabético.[3] Aún y cuando los métodos enzimáticos muestran una alta sensibilidad, la inestabilidad debido a la alta sensibilidad a los factores externos como el pH, temperatura y humedad aumentan los costos y tiempo de uso.[4]

Es por ello que en las últimas décadas se han desarrollado un sin número de sensores de glucosa no enzimáticos empleando diversas como los sensores ópticos, piezoeléctricos, electroquímicos, etc. Para el desarrollo de estos sensores se han empleado un sin número de materiales, tanto metálicos, como semiconductores, materiales de carbono, híbridos, etc.

Resultados y discusión

La cuantificación electroquímica se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica en 0.1 M de KOH (Figura 1). En el voltamperograma a altos potenciales se observa un cambio de corriente en el barrido anódico, atribuido a la absorción de OH^- sobre Pd y su respectiva desorción en el barrido catódico. A bajos potenciales se observa un pico catódico a -0.185 V vs Ag/AgCl, atribuido a la reducción del polarón positivo generado en el politiofeno por la incorporación de glucosa al sistema.[5] En el inserto se muestra la curva de calibración, donde se evidencia que la sensibilidad es de 20.272 μA/ μM de glucosa en un intervalo lineal de 2 a 10 μM de glucosa.

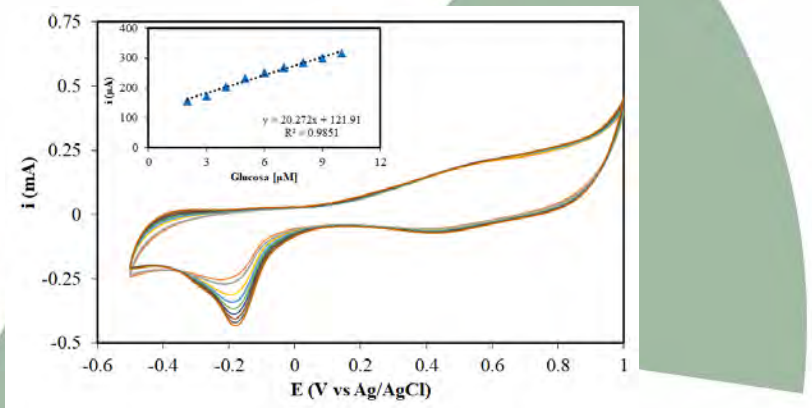


Figura 1. Voltamperograma cíclico del nanomaterial Pd/politiofeno/NTC en presencia de diferentes concentraciones de glucosa en KOH 0.1 M a 50 mV/s. Inserto: curva de calibración.

Las micrografías TEM del material hibrido Pd/politiofeno/NTC se muestra en la Figura 2. La micrografía a baja resolución muestra estructuras tubulares típicas de NTC, el soporte de carbono está recubierto por la politiofeno/nanopartículas de paladio. La micrografía a alta resolución muestra pequeñas partículas metálicas de Pd con tamaños alrededor de 9.65 nm, y un espesor de la capa polimérica alrededor de 10 nm.

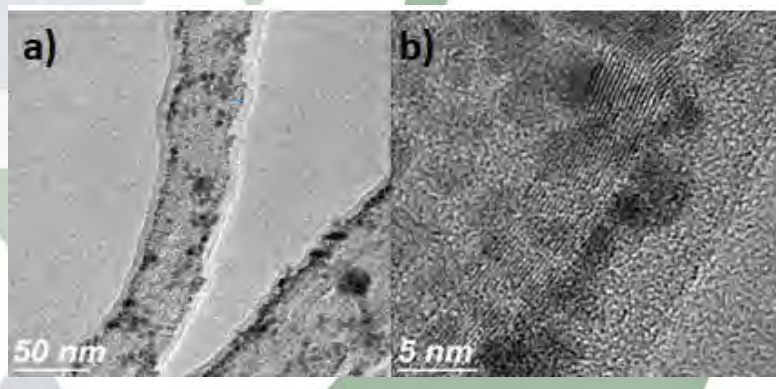


Figure 2. Micrografías TEM a baja (a) y alta (b) resolución del material hibrido Pd/politiofeno/NTC.

Materiales y métodos

Síntesis y caracterización del nanomaterial Pd/Politiofeno/NTC. Se dispersó el NTC en una solución de metanol/agua (3:1 v/v%), se adicionó 0.21 moles del precursor de paladio y 0.83 moles de tiofeno, se dejó agitando por 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se filtró y lavo con metanol, agua y acetona. Se dejó en un horno a 60 °C por 12 h.

Caracterización de los nanomateriales Pd/politiofeno/NTC. El material sintetizado se caracterizó mediante diversas técnicas fisicoquímicas como SEM, TGA y Raman. ˙.

Determinación electroquímica de glucosa con el nanomaterial Pd/politiofeno/NTC. El experimento se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, electrodo de carbón vítreo modificado con el material hibrido como electrodo de trabajo, un espiral de Pt como contraelectrodo y un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se empleó la voltamperometría cíclica para la determinación de glucosa aplicando un potencial de entre -0.50 a 1.00 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en un electrolito 0.1 M de KOH.

Conclusiones

Se preparó el material hibrido Pd/politiofeno/NTC por un método de química verde sencillo y libre de subproductos tóxicos. El nanomaterial hibrido Pd/politiofeno/NTC se empleó como sensor electroquímico de glucosa con una alta sensibilidad a concentraciones ultrajabas. Esto se puede explicar al empleo del politiofeno y su interacción con la glucosa por interacciones.

Referencias

1. https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/diabetes, 2020

2. https://www.insp.mx/avisos/3652-diabetes-en-mexico.html, 2020

3. 5. Eun-Hyung Y.; Soo-Youn L. *Sensors* **2010**, *104*, 558-4576.

4. Kong L.; Ren Z.; Du, S.; Wu J.; Fu H. *Chemical. Commun.* **2014**, 50, 4921-4923.

5. Namsheer K.; Chandra S. R. *RSC Adv.* **2021**, 11, 5659–5697.

DISEÑO DE UN SENSOR DE ANTICUERPOS PARA EL DIAGNÓSTICO DE ENFERMEDAD AUTOINMUNE MEDIANTE LA TÉCNICA DE SPR.

Rodríguez-Estrada, Adrián [(1)]; Anaya-Ríos, Angel[(1)]; Carré-Rangel, Luceldi [(1)]; Rivero, Ignacio A. [(1)*]

[(1)]Centro de Graduados e Investigación en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana . Email: irivero@tectijuana.edu.mx

Abstract: *En el presente trabajo, se diseñó un sensor para enfermedades autoinmunes, mediante la técnica de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR). Se sintetizó en fase sólida los péptidos de detección, selectivos para los anticuerpos SSA y SSB, relacionados fuertemente con el Síndrome de Sjögren (SS). Dichos péptidos serán anclados a un chip de oro de aproximadamente 4nm de grosor y se realizará el estudio de detección de anticuerpos comerciales, mediante la técnica de SPR. La caracterización de los péptidos se llevó a cabo mediante espectrometría de masas (MS), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo (FTIR).*

Keywords: Sjogren, SPR, SSA, SSB, autoimmune

Introducción

Las enfermedades autoinmunes, se definen como aquellos padecimientos donde el propio sistema inmune del paciente ataca las células sanas de organismo. Puede ser de tipo sistémico, donde un conjunto de órganos ven afectado su funcionamiento o a un órgano en específico. Hoy en día, cerca del 33% de la población mundial padece una o más enfermedades autoinmunes. [1]

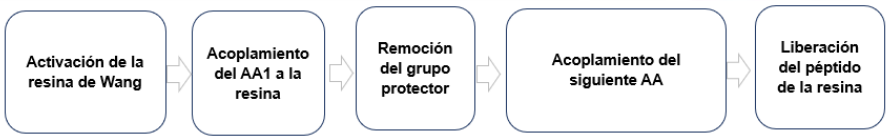
En específico, el Síndrome de Sjögren es una enfermedad autoinmune, en la que el sistema desconoce, ataca y en ocasiones destruye las glándulas de lubricación del cuerpo, Es un padecimiento que genera dolor articular, hinchazón, rigidez y fatiga, es crónico, degenerativo e incurable. Afecta al 4% de la población mundial, en un 90% a mujeres de entre 40 y 60 años de edad.[2]

Para cada padecimiento autoinmune, se ha detectado una presencia característica de autoanticuerpos, por lo que se les consideran marcadores para el diagnóstico de enfermedades autoinmunes. En el caso del Síndrome de Sjögren, son los autoanticuerpos SSA y SSB los que se presentan en un porcentaje mayor en este síndrome.[3]

Metodología

El desarrollo de la parte experimental se realizó en el laboratorio de Síntesis Orgánica en Fase Sólida, del Centro de Graduados e Investigación en Química, del Tecnológico Nacional de México, Campus Tijuana Unidad Otay.

En el presente trabajó, se sintetizó en fase sólida los péptidos epítopos específicos para los anticuerpos SSA y SSB, encontrados en el síndrome de Sjögren, mediante un mecanismo general que consiste en 5 etapas: Activación de la resina de Wang, acoplamiento del AA1, remoción del grupo protector, acoplamiento de AAn y, finalmente, liberación del péptido de la resina (Esquema1).



Esquema 1. Diagrama general de etapas para la síntesis de péptidos en fase sólida

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) y análisis termogravimétrico (TGA).

Posterior a la caracterización de los péptidos y su liberación, se procedió a realizar el anclaje a la lámina de oro nanométrico. Se depositó sobre la superficie una solución 0.1 M de los ligandos diferentes para la formación del complejo alquil-tiol que facilitó la fijación del péptido de detección y se incubó durante toda una noche a una temperatura de 4°C. Finalmente, se depositó sobre la superficie modificada una solución 0.3 mg/mL del péptido a fijar, 0.4 M carbodiimida (EDC) y 0.1 M hidroxisuccinimida (NHS) y se mantuvo ahí durante 1 hora a temperatura ambiente.

La fase final de este proyecto corresponderá a la realización del inmunoensayo, para lo cual se utilizarán anticuerpos SSA y SSB obtenidos de BIORBYT US.

Resultados y discusión

Se realizó el análisis espectroscópico de infrarrojo (IR) de Fmoc-$AA_{10\text{-}1}$-Ps SSA y Fmoc-$AA_{10\text{-}1}$-Ps SSB para los autoanticuerpos SSA y SSB hasta el aminoácido número 10 de cada secuencia. En dicho análisis se compara las señales obtenidas del estudio de la resina de Wang, antes y después del anclaje de las respectivas secuencias de aminoácidos. Se destaca principalmente la aparición de una banda de intensidad media a aproximadamente 1700 cm^{-1} en los espectros etiquetados como SSA y SSB, las cuales corresponderían a la presencia del grupo carbonilo de amida una vez anclados los AA. Esto nos indicaría que se llevó a cabo la síntesis de un péptido sobre la resina de Wang.

El análisis por microscopía electrónica de barrido mostró una morfología esférica en la resina de Wang, así como una estructura íntegra y sin daño derivado de la manipulación. Con un tamaño de diámetro medio de 118.94 μm y una apariencia en su mayoría homogénea.

El análisis por corroboró la presencia de carbono, oxígeno y nitrógeno en ambas muestras.

Además, se realizó un Análisis Termogravimétrico a los péptidos, donde se observa la variación del peso con respecto a la temperatura, se aprecia una disminución del peso con una temperatura máxima de 59.23° y 131.59° correspondientes a la pérdida de DMF encapsulado en PS. Además, se observan 2 descensos pronunciados a 205.41° y 254.04°, con un porcentaje de pérdida de 8.65% y 18.63%, respectivamente; Dichas caídas deberían su origen a la depolimerización de la secuencia de aminoácidos anclada a la resina. Finalmente, se observan dos señales correspondientes a una pérdida de 31% y 23.53% en peso, a un rango de temperatura entre 360 y 470°, los cuales corresponderían a la degradación del poliestireno que comprende la resina de Wang. Además, se observa un residuo correspondiente a un 12% en peso del material analizado.

Finalmente, se realizarán los estudios correspondientes de espectrometría de masas de alta resolución para determinar la correcta obtención de las cadenas de aminoácidos deseadas, así como también se complementarán los análisis ya obtenidos de espectroscopia de IR, FESEM y TGA de cada una de las fases de síntesis de los péptidos.

Conclusión

Se realizó la síntesis de péptidos en fase sólida, así como su caracterización por espectroscopia de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopia de rayos X de energía dispersiva y análisis termogravimétrico.

Agradecimientos

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Tecnológico Nacional de México.

Referencias

1. Jacobson, D. L.; Gange, S. J.; Rose, N. R.; Graham, N. M. *Clin. Immunol. Immunopathol.* **1997**, *84*, 223–243.
2. Sebastian, A.; Szachowicz, A.; Wiland, P. *Reumatologia* **2019**, *57* (5), 277–280.
3. Gottenberg, J.-E.; Ravaud, P.; Puéchal, X.; Guern, V. L.; Sibilia, J.; Goeb, V.; Larroche, C.; Dubost, J.-J.; Rist, S.; Saraux, A. *Jama* **2014**, *312*, 249-258.
4. Wu, Q.; Xu, W.; Huang, A. Review. *Int. Immunopharmacol*. **2020**, *80*.
5. Real-Fernández, F.; Passalacqua, I.; Peroni, E.; Chelli, M.; Lolli, F.; Papini, A. M.; Rovero, P. *Sensors,* **2012,** *12*, 5596-5607.
6. Tian, L.; Heyduk, T.; *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5218–5225.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ANTIPARASITARIA DE 1,3-OXAZOLIDINONAS

Barrera-Bermudez, Brandon Raul [(1)]; Ochoa-Terán, Adrián [(1)*]; Julio Montes-Ávila[(2)]; Eleazar Alcántar Zavala[(2)]

[(1)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México campus Tijuana. *Email: adrian.ochoa@tectijuana.edu.mx*

[(2)] *Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa.*

Resumen: La resistencia antimicrobiana (RAM) se reconoce como una problemática para el ser humano a nivel mundial. Entre las especies microbianas de interés se encuentran las formas parasitarias, específicamente *Hymenolepis nana* y *Giardia lamblia,* agentes infecciosos para el ser humano con un número de incidencia elevado. En la búsqueda de estrategias terapéuticas nuevas se propone sintetizar y evaluar una serie de diez compuestos 1,3-oxazolidinonas enantiopuras derivadas de α-aminoácidos como una opción alterna en el tratamiento a este tipo de parasitosis. La evaluación antiparasitaria se lleva a cabo por técnicas de micro dilución y ensayos de viabilidad celular colorimétricas.

Palabras clave: Resistencia antimicrobiana, *Hymenolepis nana*, *Giardia lamblia*, oxazolidinonas.

Introducción

La era antibiótica emprendida en 1940 revolucionó para siempre el campo de las enfermedades infecciosas dejando atrás la etapa pre-antibiótica. Desafortunadamente, la evolución en la producción de antimicrobianos se ha acompañado de un incremento marcado de la resistencia de bacterias, hongos, parásitos, incluso virus hacia fármacos diferentes. Por tal razón, la OMS ha designado la resistencia antimicrobiana (RAM) como una de los tres problemas más importantes que enfrenta la salud humana en este siglo al constituir una de las mayores amenazas para la salud mundial.[1]

Desde un enfoque parasitario, en la literatura se ha identificado un aumento importante en la resistencia de *Hymenolepis nana* y *Giardia lamblia* a los medicamentos de primera elección (praziquantel y metronidazol).[2,3] En el grupo de investigación se demostró la actividad antiparasitaria de análogos de linezólida frente a *Hymenolepis nana.*[4] Estos compuestos contienen el anillo de oxazolidinona en su estructura y presentaron resultados favorables, incluso mejor en comparación al medicamente de elección (praziquantel). Con esto en mente se desea observar el alcance de los compuestos oxazolidinonas frente a estas dos formas parasitaria. La dinámica que se presenta en esta investigación es la síntesis de diez compuestos oxazolidinonas derivados de α-aminoácidos y evaluar su actividad antiparasitaria por medio de técnicas de micro dilución en caldo y ensayos de viabilidad celular por técnicas colorimétricas.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presenta ruta de síntesis de compuestos de oxazolidinona. La síntesis se inicia a partir de cinco α-aminoácidos enantiopuros (L-alanina, L-isoleucina, L-fenilalanina, L-valina y L-leucina). Estos α-aminoácidos son esterificados y posteriormente se protege el grupo amino con bromuro de bencilo, esta reacción permite la formación de un grupo amino dibencilado. Posteriormente se reduce con $LiAlH_4$ para formar un β-aminoalcohol y se oxida por técnica de Swern para formar un aldehído. La etapa de adición de TMSCN es una etapa crítica para generar un nuevo centro quiral otorgándoles una estereoquímica *anti* (*R, S*) *o sin (S, S),* siendo dirigidos por efectos quelantes de los cationes Zn^{2+} y Mg^{2+}, respectivamente. La siguiente etapa es una reducción, nuevamente con $LiAlH_4$ para formar un amino alcohol. Por último, la reacción con bis(triclorometil)carbonato genera la ciclación del amino alcohol. A partir de cada aminoácido utilizado se obtiene el par diasteromérico (*R, S*) *o (S, S)* de la oxazolidinona sumando un total de diez compuestos. Hasta el momento se han sintetizado cinco oxazolidinonas con configuración *anti* (*R, S) y* dos con configuración *sin (S, S).* El rendimiento de síntesis para el producto final se encuentra entre 22 y 44 %. Las oxazolidinonas sintetizadas fueron caracterizados por RMN de ^{1}H y ^{13}C, y por FTIR.

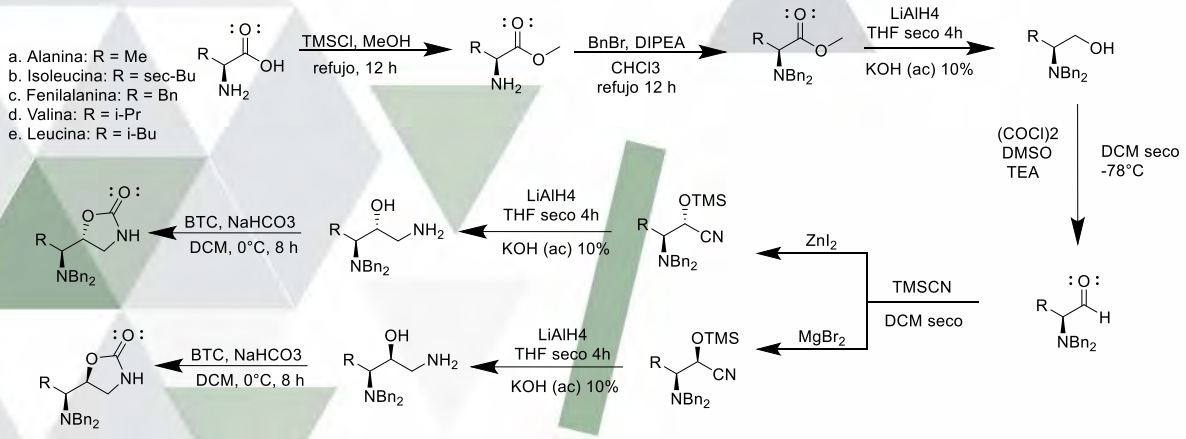


Figura 1. Ruta de síntesis de 1,3 oxazolidinonas.

Materiales y métodos

La síntesis de 1,3-oxazolidinonas se realiza en el Laboratorio de Bioorgánica y Química Supramolecular del Centro de Graduados e Investigación del Instituto de Tijuana. Los reactivos utilizados son: L-alanina, L-isoleucina, L-fenilalanina, L-valina y L-leucina, TMSCl, bromuro de bencilo, DIPEA, $LiAlH_4$, KOH_{ac}, $(COCl)_2$, DMSO, TEA, TMSCN, ZnI_2, $MgBr_2$, BTC y $NaHCO_3$. Los solventes utilizados son: metanol, cloroformo, THF seco y DCM seco. Los procedimientos experimentales han sido adaptados de los publicados previamente por este grupo de investigación.[5]

Conclusiones

Siendo la RAM una problemática a nivel mundial se propuso sintetizar compuestos 1,3-oxazolidinonas y evaluar su actividad antiparasitaria, con el propósito de ampliar las opciones de medicamentos con estos efectos. A la fecha se han sintetizado siete oxazolidinonas enatiopuras a partir de α-aminoácidos. Cinco oxazolidinonas presentan estereoquímica (*R, S)* y otras dos cuentan con estereoquímica *(S, S)*. Una vez que logre sintetizar los diez compuestos se realizarán los ensayos para la evaluación antiparasitaria.

Referencias

1. Quiniones Perez, D. *Rev. Cubana Med. Trop.* **2017**, *69*, 1-17.
2. Carter, E.R.; Nabarro, L.E.; Hedley, L.; Chiodini, P.L. *Clin Microbio and infection* **2018,** *24,* 37-42.
3. Chai, J. *Infect. Chemother* **2013**, *45*, 32-43.
4. Alcantar, E.; Hernández, E.; Ochoa, A.; Montes, J.; Estrada, E. A.; Salazar, A. J.; Alday, E.; Cabrera, A.; Aguirre, G.; Miranda, V.; Velazquez, C.; Díaz, S. P.; Medina, J. L. *Bioorg. Chem.* **2020**, *105*;104359.
5. Ochoa-Terán, A.; Rivero, I.A. *Arkivoc **2008,** xiv,* 330-343.

TRANSFORMATION OF BIOMASS CHEMICAL PLATFORMS INTO HIGH-VALUE CHEMICALS WITH A HOMOGENEOUS NI CATALYSTS

Jurado-Vázquez Tamara; García Juventino J.*
Facultad de Química, Unioversidad Nacional Autónoma de México, México City, 04510, México
Email: juvent@unam.mx

Abstract: Currently, global demand of fuels and carbon-based products, focus the attention on renewable carbon sources, in this area biomass chemical platforms like levulinic acid, furfural and hydroxyethyl furfural, have gained importance. Here we present the selectivity reduction and hydroamination of important biomass platforms, using [dippeNi(COD)] and [dippeNiCl_2] as homogeneous catalysts and formic acid as transfer hydrogen agent.

***Keywords*:** Transfer hydrogenation, levulinic acid, furfural, hydroxymethyl furfural, reductive amination.

Introduction

The continuously growing demand for fossil resources plays a key role not only in the energy industry, but is also the main carbon source for the chemical industry. For this reason, interest in research into sustainable chemistry is growing steadily.[1] In this context, biomass, specifically lignocellulose, which is probably the most abundant renewable source of carbon after CO_2, stands out as a promising, abundant and environmentally friendly source of carbon.[2] Among the biomass-derived chemical platforms, levulinic acid (LVA), furfural (FF) and 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) stands out as bridges connecting biomass feedstock materials to the refinery industry.[3,4]

Hydrogenation is a key rout for obtaining a wide variety of chemicals and biofuels. By selective hydrogenation of the C=O bond LVA is converted to γ-valerolactona (GVL), FF is converted to fufuril alcohol (FOL), and HMF is converted to 2,5-Bis(hydroxylmethyl)furan (BHMF).[5,6] GVL is particularly relevant in several venues like bio-based solvents, fuels, and as a food additive, FOL is probably the most important product of FF hydrogenation, is widely used to produce foundry resins, a precursor for fiber-reinforced plastics and pharmaceuticals. BHMF It is generally used as a six-carbon monomer for the synthesis of polymers: polyurethane foams, resins, and artificial fibers.[7] On the other hand, valuable amines could be obtained from LVA and FF by a reductive amination process using ammonia or primary amines. Pyrrolidones and furfurylamine and its derivates have a large spectrum of application in the manufacture of pharmaceuticals, pesticides, synthetic resins and agrochemicals.

Results and discussion

The catalytic hydrogenation of LVA was evaluated using [Ni(COD)$_2$] as a catalytic precursor and dippe as ancillary ligand to form [dippeNi(COD)] *in situ*. The reaction conditions (time and temperature) and the hydrogen transfer agent (formic acid) were optimized, at the optimized reaction conditions, GVL could be obtained with an excellent yield (>99%) performing the reaction at 120 ˚C for 4h, using a mixture of H_2O:THF (5:1) as a solvent, 4 mol% of [Ni(COD)$_2$], and 8 mol % of dippe (**Figure 1**).

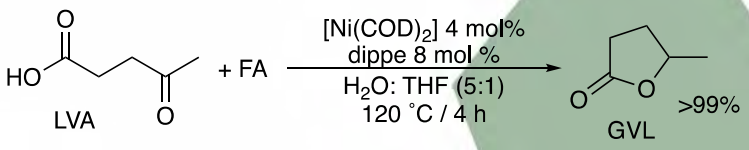


Figure 1. *LVA hydrogenation to GVL, with [dippeNiCOD]as catalyst and FA as hydrogen transfer agent*

In the case of FF and HMF hydrogenation, the optimal conditions were 120˚C, 5h using THF as solvent, 4 equivalents of formic acid, and [Ni(COD)$_2$] 4 mol% as catalytic precursor, in the case of FF the conversion to FOL was high of 99%, and in the case of HMF the conversion to BHMF was 99%. In this case was necessary the use of a excess of hydrogen transfer agent (**Figure 2**).

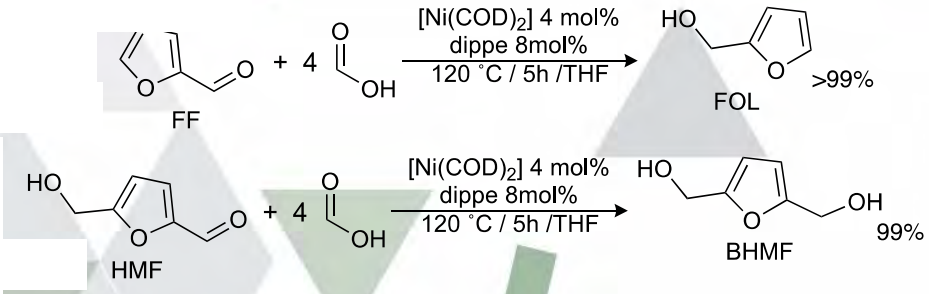
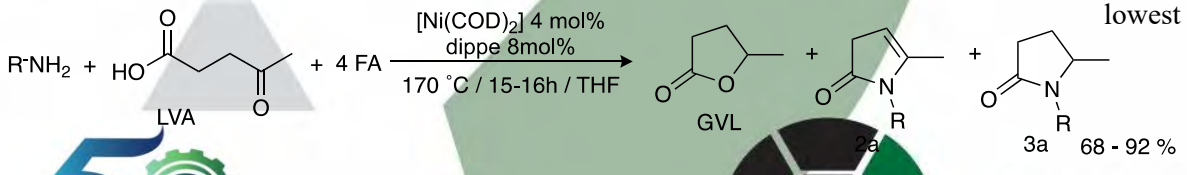


Figure 2*. FF and HMF selective transfer hydrogenation*

[dippeNi(COD)] was tested as a catalytic precursor in the levulinic acid conversion to 2-pyrrolidone using benzylamine as model substrate. Based on LVA hydrogenation conditions, the 2-pyrrolidone synthesis conditions were optimized in THF as solvent. The best conversion to 2-pyrrolidinone-1-benzyl-5-methyl (**3p**) was obtained at 170 ˚C at 15 hours with an excellent yield (**Figure 3**). Due to the industrial relevance of 2-pyrrolidones, a scope using different primary amines was carried out under the above-described optimized reaction conditions. The 2-pyrrolidone yields are good (68 to 92%); selectivity was also good. The best conversion was obtained using cyclohexylamine, and the lowest



conversion was with butylamine.

Materials and methods

Unless otherwise stated, all processes were performed using standard Schlenk techniques in an inter-gas/vacuum double manifold or under argon atmosphere (Praxair 99.998); this used a MBraun Unilab Pro SP glovebox (< 1 ppm H_2O and O_2). All liquid reagents were purchased as reagent grade and degassed before use. Regular THF (J.T. Baker) was dried and degassed in a MB-SPS-800. Water was distilled, deionized, and degassed under an argon flow before use. Levulinic acid (98% purity), formic acid (reagent grade ≥95%), benzylamine (99% purity), n-butylamine (98% purity), sec-butylamine (98% purity), cyclohexylamine (98% purity), 4-fluorobenzylamine (97% purity), and 2-propen-1-amine (98% purity) were purchased from Sigma-Aldrich; deoxygenated [$Ni(COD)_2$] (98%) was from Strem Chemicals Inc. Ultrahigh-purity hydrogen (5.0, Praxair) was used. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were stored under 4 Å molecule sieves for 24 h before use. NMR spectra were recorded at room temperature on the following spectrometers: Varian VNMRS 400 MHz and JEOL 600 MHz. All reagents for the catalytic reactions were loaded in the indicated glove box. The GC-MS determinations were made using an Agilent5975C system equipped with a 30-m DB-5MS capillary column (0.25 mm i.d.; 0.25 mm).

Conclusions

This report shows that levulinic acid transfer hydrogenation was carried out satisfactorily using a well-defined catalytic precursor [dippeNi(COD)]; formic acid was a transfer hydrogen agent. This process is selective to γ-valerolactone and offers a very good yield (>99%) using relatively mild reaction conditions (4 h, 120 ˚C). The reaction monitoring was with $^{31}P\{^1H\}$ NMR and detected an important catalytic intermediate [(dippe)Ni(η^2–O,C-LVA)]. Additionally, the same catalytic precursor allowed the production of 2-pyrrolidones from LVA and primary amines in good yields and very good selectivity.

References

[1] Gómez Millán, G.; Hellsten,S.; Llorca, J.; Luque, R.; Sixta, H.; Balu, A. M. *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 2022–2042

[2] Chen, S.; Wojcieszk, R.; Dumeignil, F.; Marceau, E.; Royer, S. *Chem. Rev*. **2018**, *118*, 11023−11117

[3] Li, X.; Jia, P.; Wang, T. *ACS Catal*. **2016**, *6*, 7621−7640

[4] Zhu, J.; Yin, G. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10058−10083

[5] Gupta, K.; Rai, R. K.; Singh, S. K.; *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 2326 – 2349

[6] Mariscal, R.; Mirales-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M. *Energy Environ. Sci.,***2016**, *9*, 1144 -1189

[7] Hu, Lei.; Xu, J.; Zhou, S.; He, A.; Tang, X.; Lin, L.; Xu, J.; Zhao, Y. *ACS Catal. 2018*, *8,* 2959−2980

ANÁLISIS DE CAUSA RAÍZ DE DEFECTOS EN DISPOSITIVOS MÉDICOS DE ETILVINIL ACETATO (EVA) MEDANTE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

López-Garcia Fernando J. [(1) *]; Oropeza-Guzman M. Teresita [(2)]; Cardona-Salcedo Manuel A.[(2)], Romero-Orellana Luis A.[(2)], Beltrán-Ortiz M. Azucena[(2)], Gochi-Ponce Yadira[(2)], Zizumbo López Arturo [(2)]

(1) Availmed S.A. de C.V., Blvd. Industrial 206, Cd Industrial, 22444 Tijuana, B.C. México. Email: iqfjlg@gmail.com

(2) Tecnólogico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Otay, 22500 Tijuana, B.C. México.

Resumen: En las industrias biofarmacéutica y biotecnológica (médica), las bolsas de plástico desechables se utilizan recipientes de fluidos y medicamentos. El Etilvinilacetato (EVA) es uno de los materiales más comunes utilizados para la manufactura de bolsas plásticas empleadas como dispositivos médicos.
El objetivo de este proyecto es la demostratación de análisis microscópico y de caracterización de materiales como herramienta de determinación de causa raíz y resolución de problemas de manufactura de dispositivos médicos que presentan defectos cosméticos y/o funcionales.

Palabras clave: Caracterización de materiales, Dispositivo médico, Etilvinilacetato (EVA)

Introduccion

Debido a la complejidad que reviste la fabricación de dispositivos médicos y los posibles riesgos que establece la regulación medica [1,2] es importante mantener un control de calidad estricto y preciso. Todo defecto cosmético presente en ellos, que afecte su forma, tamaño o función, deberá de tener una investigación de causa raíz. El paso principal es identificar la fuente generadora o causante del defecto presente en el dispositivo médico que lo hace incumplir con sus funcionales, de acuerdo con sus estándares de calidad. En ocasiones las herramientas de resolución de problemas para procesos de manufactura no son suficientemente capaces de obtener dicha resolución, y es cuando se requiere de la intervención de áreas científicas, en particular la Ciencia de Materiales y la Química. Las herramientas, técnicas y métodos analíticos de estas disciplinas permiten identificar fuentes de contaminación y características en los materiales que ayuden a determinar la causa raíz de un defecto. Un ejemplo de ello es el uso de la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) como método de caracterización de materiales. En este trabajo se plantea la determinación de la posible causa raíz de un defecto cosmético/funcional (mal sellado) que ocasiona fugas en un dispositivo medico (bolsa para nutrición parental) elaborado aparir de Etilvinilacetato (EVA), mediante técnicas de caracterización fisicoquímica de materiales como: microscopia de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y análisis termogravimétrico (TGA) de dicho copolímero.

Metodos y materiales

Después de obtener una serie de muestras de EVA (figura 1) y clasificarlas como EVAm (material que no sella) y EVAb (material que si sella) se procedió a observar medir los espectros FTIR, seguido por la visualización de la microscopía AFM con el fin de registrar la rugosidad de los materiales. Esta prueba se practicó bajo la hipótesis de encontrar diferencias de rugosidad en la superficie del EVA. La otra prueba de caracterización que se practicó a las muestras etiquetadas fue la del análisis termogravimétrico. Todas con el fin de detectar irregularidades en la composición de las los rollos de EVA.

Tabla 1. Informacion de indentificacion de rollos de Etilvinilacetato (EVA).

Lote	Muestra	Numero de rollo	Cantidad de rollos por lote	Caracteristica de defecto
61007099	EVAm	96	450	No sella correctamente
	EVAb	92		Sella correctamente

Figura 1. Rollo de Etilvinilacetato (EVA) y Bolsa de Nutricion Parental.

La espectroscopia de infrarrojo se realizaron por medio de un equipo Shimadzu IR-Spirit con accesorio QATR, las micrografias de AFM se obtuvieron mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Nanosurf, serie Easycan 2, el analisis de TGA se realizó en atmósfera de aire con un equipo TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. Las condiciones fueron una temperatura de 0-600 °C y una rampa de calentamiento de 10°C/min

Results and discussion

Como se puede observar los espectros FT-IR correspondientes al material identificado como EVAm y EVAb son muy parecidos (ver figura 2a) indicando que el material masivo tiene la misma composición[3]. Sin bien la espectroscopía de infrarrojo es un método analítico, su resolución no permite detectar el nivel de dopaje o contaminación del EVA. Sin embargo, al practicar el análisis termogravimétrico (ver figura 2b), si se distingue un cambio de composición entre el material EVAb (si sella) y EVAm (no sella). Por las señales se deduce que el contenido de un agente externo es mínimo pero existe.[4] Finalmente, la comparación de las micrsocopías AFM muestran rugosidad muy semejante indicando que la aparición de otros componentes diferentes a EVA no altera la morfología de la superficie de manera relevante (figura 2c).

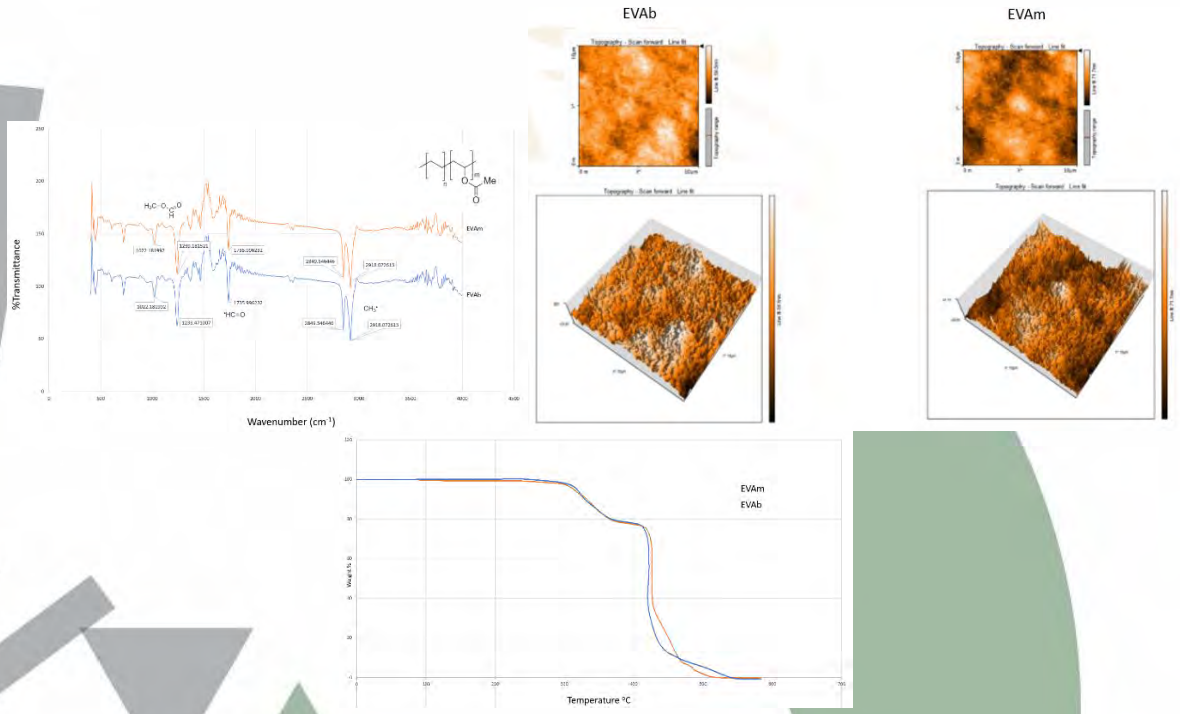


Figura 2. a) Espectro FT-IR de muestras de Etilvinilacetato (EVAm y EVAb), b) Imagenes 3D de topografia a escala de 10 mm de Etilvinilacetato (EVAm y EVAb) y c) analisis termogravimetrico (TGA) de muestras de Etilvinilacetato (EVAm y EVAb).

Conclusions

Tanto el análisis por FT-IR, como el AFM, revelaron que no existirían diferencias de composición en el material conocido como EVA, por lo que con estas técnicas no es posible establecer una potencial causa raiz del problema de sellado de bolsas de alimentacion parental. En contraste, con el analisis de TGA permite plantear la hipótesis de falla en el proceso de sellado de las bolsas con los parámetros operativos como: materia prima (estado fisico) que se moldea, temperatura de operacion de moldeo y limpieza y mantenmiento de equipo de moldeo.

Referencias

1. ISO 13885:2016. Medical Devices Quality Managment Systems, Requierments for Regutaltory Purposes. pp 1-36.

2. Code of Federal Regulations Title 21 part 820. Medical Devices Quality Systems Regulation. pp 1-32.

3. Gaston, F.; Dupuy, N.; Sylvain, M.; Barbaroux, M.; Dorey, S. *Polym Degrad Stabil*, **2016**, *129*, 19-25.

4. *Osman, A. F.; Kalo, H.; Hassan, M. S.; Hong, T.W.; Azmi F. J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1-15.

REMEDIACIÓN ELECTROCINÉTICA DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS APLICANDO TENSOACTIVOS BASE IMIDAZOL

Angel Rafael Lara Hernández [(1)]*, Nohra Violeta Gallardo Rivas [(1)], Silvia Beatriz Brachetti Sibaja [(1)], Ulises Páramo García [(1)] , Reinaldo David Martínez Orozco [(1)]

[(1)] Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prol. Bahía de Aldhair y Av. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600, Altamira, Tamaulipas, México D10070905@cdmadero.tecnm.mx

Resumen: Los agentes tensoactivos son compuestos orgánicos que poseen una estructura anfifílica; siendo esta característica muy importante para la recuperación de suelos contaminados con hidrocarburos.. En el presente trabajo se remediaron suelos contaminados con crudo agregando diferentes disoluciones de tensoactivos en una celda electrocinética de 9 cm^3, aplicando un potencial de corriente de 2 y 4 V, e intensidad de corriente constante (0.5 A) durante 1, 4 y 8 h. Se registraron los valores de pH de las diferentes zonas de la celda con un potenciómetro de suelos. Los resultados demostraron el proceso de electromigración de contaminantes y el efecto de la micelización en el transporte de componentes orgánicos.

***Palabras clave*:** Remediación, Electrocinética, tensoactivos, contaminación, micelización.

Introducción

Actualmente, la industria petrolera enfrenta una serie de problemáticas que van desde derrames de crudo en suelo y agua hasta su proceso de recuperación del ecosistema. Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son los principales contaminantes y su presencia en suelos implica riesgos de carácter ambiental provocados por su alta toxicidad. Los agentes tensoactivos, son sustancias empleadas como aditivos que facilitan el transporte y extracción de crudo debido a sus efectos en la viscosidad y en la tensión interfacial del hidrocarburo. Estos tienen la capacidad de desestabilizar las cargas de petróleo debido a su naturaleza anfifílica, promoviendo la formación de micelas, facilitando la movilidad de los HTP. El presente trabajo muestra el estudio de remediación electrocinética de suelo contaminado aplicando agentes tensoactivos funcionalizados, variando las condiciones de estudio.

Materiales y metodología

Los agentes tensoactivos utilizados se mencionan a continuación C6IMI: P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio, C12IMI: P-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio, C18IMI: P-toluensulfonato de 1-metil-3-octadecilimidazolio. Se caracterizó química y morfológicamente los suelos por Microscopia electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (ESEM Philips XL30, 2 kV).

Se comprobó la presencia de grupos funcionales de los sustratos por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR, Perkin Elmer Spectrum One). Se determinó la cantidad de cloruros presentes mediante el Método de Mohr. Por otra parte, se determinó la densidad API del crudo, utilizando un densímetro Anton Paar DMA 4500M mediante el modelo establecido por la norma ASTM D5002.

Los suelos fueron contaminados con 10% peso de petróleo a partir de un mezclado manual. Se añadió 70% peso de cada disolución de agente tensoactivo. El suelo contaminado se colocó en una celda electrocinética de 9 cm^3, utilizando una fuente de energía marca Long Wei LW305KDS, 2 electrodos de acero inoxidable con un potencial de corriente de 2 y 4 V, intensidad de corriente constante (0.5 A) durante 1, 4 y 8 h. Los valores de pH de las diferentes zonas de la celda (AI-anódica inferior, AS-anódica superior, CI-central inferior, CS-central superior, CAI-catódica inferior, CAS-catódica superior) fueron registrados con un potenciómetro de suelos marca Survey Instrument.

Resultados y discusión

En la figura 1 se observa un comportamiento de agregación entre las partículas, por lo que se puede deducir un tamaño entre 5 y 10 µm. Con el análisis elemental del EDX se comprobó la naturaleza de cada muestra, la cual está formada por una serie de sales como cloruro de sodio y magnesio y silicatos de calcio y potasio. El sustrato de estudio presentó una concentración de cloruros de 82.3 mgL^{-1}.

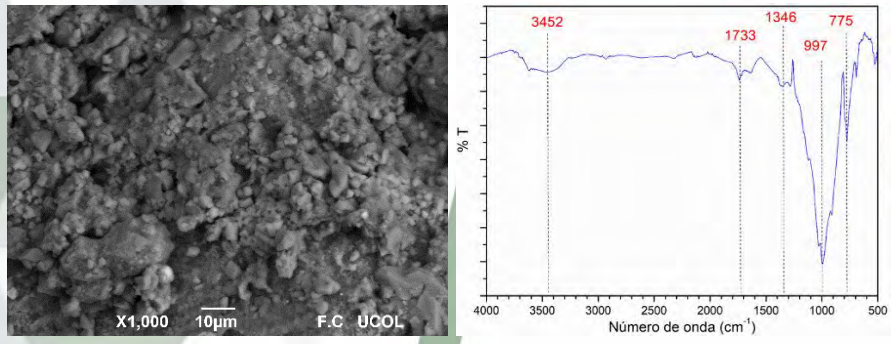


Figura 1. Análisis elemental y micrografía del sustrato de estudio.

El espectro FTIR del suelo muestra una banda a 3452 cm^{-1} asignada a estiramientos Al-OH, estiramiento simétrico S-H en 1733 cm^{-1}, bandas en 1346 cm^{-1} relacionadas con estiramientos C-O, vibraciones Si-O, Al-O entre 950-1100 cm^{-1}, banda característica del grupo SiO_2 en 775 cm^{-1}.

Tras las pruebas de caracterización de crudo, se obtuvo un valor de densidad de 0.83273 g cm^{-1}, el cual está asociado a un parámetro de gravedad API de 31.921, clasificado como ligero. La figura 2

muestran los valores de pH registrados tras el proceso de remediación aplicando los agentes tensoactivos y un potencial de 4V.

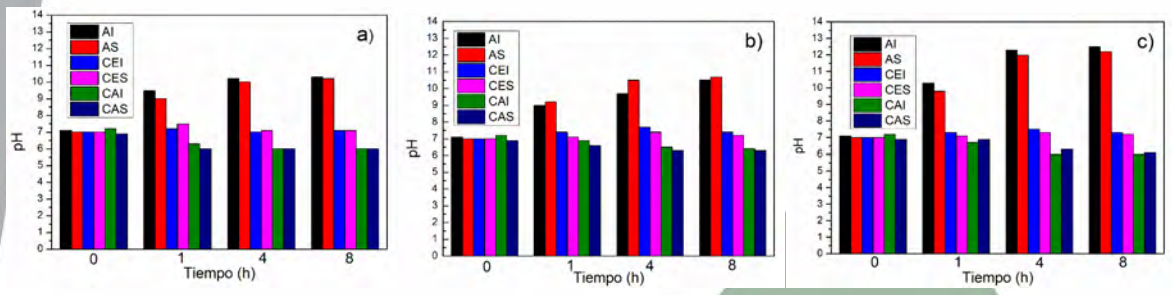


Figura 2. Variación de pH aplicando agentes tensoactivos: a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI.

Se observa el efecto del tiempo de tratamiento sobre el pH, asociado al movimiento de los componentes del hidrocarburo. El anión p-toluensulfonato interactúa fuertemente con los grupos ácidos del crudo promoviendo la formación de micelas, mientras que el catión imidazolio se relacionan con las moléculas de agua y con las sales disueltas promoviendo el transporte hacia un electrodo específico, generando una señal alcalina en la zona aniónica.

Conclusiones

Se observó el efecto de los agentes tensoactivos en el proceso de remediación de suelos contaminados con petróleo. El comportamiento anfipático de las moléculas facilitó el transporte de las fracciones del hidrocarburo. Lo anterior se comprueba con los valores de pH básicos en las zonas aniónicas de la celda electroquímica. C18-IM presentó valores de pH más alcalinos lo cual se asocia directamente con la formación de micelas, como medio para la movilidad de los contaminantes.

Agradecimientos

Angel Rafael Lara Hernández agradece la beca otorgada por el CONACYT-México No. 724540. Los autores agradecen el apoyo financiero de Proyectos de Desarrollo Científico para atender Problemas Nacionales (CONACYT-APN-No.3676) y Proyectos de desarrollo tecnológico e innovación para estudiantes (TecNM 10328.21-P).

Referencias

1. Virkutyte, J.; Sillanpää, M.; Latostenma, P. *Sci Totan Environ*. **2002**, 289, 97-121.
2. Barati, A.; Jamshidi, A.; Khodadali, A. *J. of Environ. Management*, 2020, **277**, 111.
3. Subashini, J.; Freny, K.; Eswaran, P.; Ravisankar, R.; *Mat Today: Proc.*, 2020, **33**, 4330-4343.
4. López, R.; Paixao, I.; Solano, A.; Martínez; C.; Navarro, M.; *Chemosphere*, 2020 **248**, 203.
5. Saichek, R.E.; Reddy, K.R.; *Environ. Sci. Technol*. 2005, **35**, 115-192.

AISLAMIENTO DE DERIVADOS DEL *ENT*-KAURAN-16*α*-OL DE *PERYMENIUM BUPHTHALMOIDES*

Villagómez-Guzmán, Ana K. [(1)]; del Río, Rosa E. [(1)]; Cortés-García, Carlos J. [(1)]; Rodríguez-García, Gabriela [(1)]; Gómez-Hurtado, Mario A. [(1)]*

[(1)] *Instituto de Investigaciones Químico Biológicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán, México. Email: mario.gomez@umich.mx*

Resumen: El estudio del extracto de hexanos de raíz de *Perymenium buphthalmoides* permitió el aislamiento e identificación del *ent*-kauran-16*α*-ol (**1**), el 19-acetoxi-*ent*-kauran-16*α*-ol (**2**), y el 16*α*-hidroxi-*ent*-kauran-19-al (**3**), este último identificado a través su derivado semicarbazona (**4**). La caracterización de los compuestos aislados se estableció mediante sus datos físicos y espectroscópicos.

Palabras clave: *Perymenium buphthalmoides, diterpenos, ent*-kaurano.

Introducción

El género *Perymenium* es un miembro de la familia Asteraceae, distribuido en América tropical desde el Noroeste de México hasta Perú.[1] La composición química del género *Perymenium* está constituida principalmente por lactonas sesquiterpénicas, *ent*-kaurenos, *ent*-beyerenos, así como cumarinas, flavonoides y triterpenos.[2-3] *Perymenium buphthalmoides* es una especie nativa de México, distribuida en el Estado Michoacán y Estados aledaños,[1] la cual cuenta con investigaciones preliminares donde se describió la presencia de *ent*-kaurenos, *ent*-beyerenos,[4] metabolitos que aislados de otras familias botánicas cuentan con reportes de actividades biológicas. En el presente trabajo se describe el aislamiento de la serie de *ent*-kauran-16*α*-ol (**1-3**) (Figura 1) a partir del estudio fitoquímico de *P. buphthalmoides*. La caracterización de los compuestos aislados se llevó a cabo mediante sus datos físicos y espectroscópicos, así como, por comparación con la literatura.

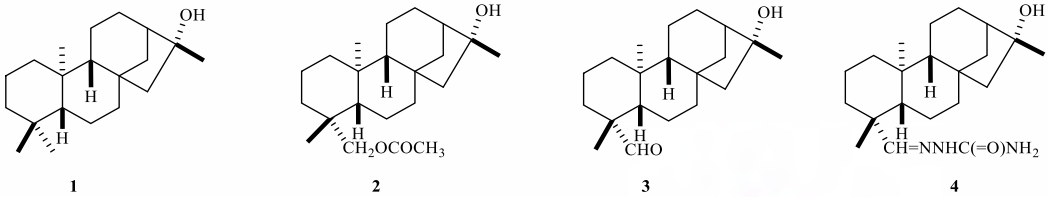
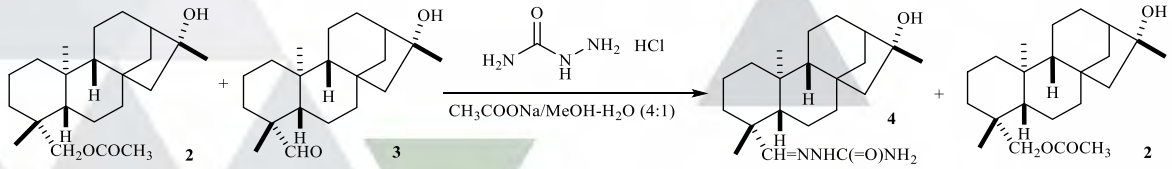


Figura 1. Fórmulas de los *ent*-kauranos 1-3, aislados de *P. buphthalmoides.*

Resultados y discusión

El estudio fitoquímico de *P. buphthalmoides* permitió el aislamiento del compuesto **1**, cuyos datos espectroscópicos fueron comparados con la literatura[5-7] coincidiendo para el *ent*-kauran-16*α*-ol (**1**). El análisis de los datos anteriores permitió establecer que el C-16, base de hidroxilo, presenta un desplazamiento de 79.3 ppm en RMN de ^{13}C, mientras que él y el C-17 *β*-metilo se sitúa en 24.4 ppm.

Adicionalmente, se obtuvo la mezcla de los diterpenos **2** y **3**, la cual no fue posible separar mediante métodos cromatográficos convencionales. Para su separación, fue preparado *in situ* el derivado semicarbazona empleando de clorhidrato de semicarbazida y acetato de sodio (Esquema 1).



Esquema 1. Preparación *in situ* de la semicarbazona 4.

Este proceso permitió la separación de los compuestos. El primer compuesto correspondió al derivado acetilado **2**, el cual no sufrió modificaciones durante la reacción de derivatización. Sus datos de RMN de ^{1}H y ^{13}C mostraron alta similitud con los descritos para el *ent*-kauran-16*α*-ol (**1**), la diferencia más significativa fue la presencia del grupo acetilo en el C-19, indicando la presencia del 19-acetoxi-*ent*-kauran-16*α*-ol (**2**). La configuración del C-19 fue deducida a través del análisis homonuclear NOESY. El segundo compuesto correspondió al producto de reacción **4**. Sus datos espectroscópicos revelaron la presencia de un esqueleto de *ent*-kauran-16*α*-ol funcionalizado con el residuo semicarbazona en el C-19, lo que sugirió la presencia de 16*α*-hidroxi-*ent*-kauran-19-al (**3**) como metabolito natural en *P. buphthalmoides*.

Conclusiones

La investigación fitoquímica de *P. buphthalmoides* permitió identificar el *ent*-kauran-16*α*-ol (**1**), el 19-acetoxi-*ent*-kauran-16*α*-ol (**2**), y el 16*α*-hidroxi-*ent*-kauran-19-al (**3**), del cual fue preparado su derivado semicarbazona **4** como estrategia experimental para lograr la separación de la mezcla. Los resultados experimentales sugieren que en la especie vegetal estudiada se favorece la biosíntesis de diterpenos con diversos grados de oxidación, particularmente, derivados del *ent*-kaureno.

Materiales y métodos

Los espectros de RMN de 1D y 2D fueron medidos a 400 MHz para ^{1}H y 100 MHz para ^{13}C en espectrómetros Varian Mercury 400, utilizando $CDCl_3$, y tetrametilsilano como referencia interna. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón. Masas de baja resolución fueron medidas en un espectrómetro Varian Saturn 2000. Los reactivos y disolventes fueron adquiridos de la casa comercial Aldrich® y fueron empleados directamente de sus respectivos recipientes. El proceso de extracción y separación de *P. bubhthalmoides* fue descrito previamente, obteniendo el compuesto **1**.[4] El barrido de la primera cromatografía del extracto hexánico de raíz (3.5 g) se sometió a cromatografía en columna empleando gel de sílice y mezcla de hexanos-CH_2Cl_2-AcOEt obteniendo la mezcla de los diterpenos **2** y **3**.

Bibliografía

1. Rzedowski, J.; Calderón de Rzedowski, G.; Carrillo-Reyes, P. *Flora del Bajío y regiones adyacentes, Compositae, Tribu Helianthae II*;* Rzedowski, J., Calderón de Rzedowski, G., Instituto de Ecología A.C. Centro Regional del Bajío Pátzcuaro, Michoacán; 2011; pp 106-114.

2. Maldonado, E.; Mayorga, L.; Ortega A. *Phytochemistry* **1987**, *26*, 205-207.

3. Maldonado, E.; Villaseñor, J. L.; Ortega, A. *Phytochemistry* **1998**, *49*, 1115-1118.

4. Gómez-Hurtado, M. A.; Nava-Andrade, K.; Villagómez-Guzmán, A. K.; del Río, R. E.; Andrade-López, N.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Martínez-Otero, D.; Morales-Morales D.; Rodríguez-García, G. *Tetrahedron Lett*. **2017**, *58*, 1112-1116.

5. Hanson, J. R.; *J. Chem. Soc*. **1963**, 5061-5066.

6. Hanson, J. R. *Tetrahedron* **1967***, 23,* 801-804.

7. Hanson, J. R.; Siverns, M.; Piozzi, F.; Savona, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1976***,* 114-117.

DESARROLLO IN SILICO DE UN MÉTODO PARA LA EVALAUCIÓN DE FÁRMACOS INHIBIDORES DE TMPRSS2 COMO POSIBLES TRATAMIENTOS CONTRA COVID-19.

Huerta-Albarran, Diana S.[(1)]; Morales-Santana, Marcos.[(1)]; García-Báez, Efrén V.[(1)]; Padilla-Martínez, Itzia I. [(1)]; Zamudio-Medina Ángel. [(1)]García-Aranda, Mónica I.*[(1)]

[(1)]*Instituto Politécnico Nacional-UPIBI, Av. Acueducto s/n Barrio la Laguna Ticomán, Ciudad de México, C.P. 07340, México. Email: mgarciaa@ipn.mx.*

Abstract: The S protein also know spike protein of SARS-CoV-2 and the host protein TPMRSS2 are two key pieces to find a treatment for COVID-19. In this work, a molecular coupling protocol is carried out that involves cleaning the receptor, obtaining the 3D structure, as well as optimization in the minimum energy state and finally the validation of this study in silico. The results obtained can be used in future research to test other TPMRSS2 inhibitory structures.

***Keywords*:** SARS-CoV-2, Nafamostat, TMPRSS2, acoplamiento molecular.

Introducción

En diciembre de 2019, en Wuhan China, se informaron varios casos de neumonía de etiología desconocida.[1] El análisis filogenético del genoma viral completo, reveló, que el virus estaba estrechamente relacionado con un grupo de coronavirus similares al SARS. Por lo cual, se le denominó SARS-CoV-2, y a la enfermedad causada por este nuevo virus se le designó como COVID-19 (por sus siglas en de "Coronavirus disease 2019").[2] La estructura del SARS-CoV-2 contiene tres proteínas (E, M y S) ancladas en su envoltura lipídica. La proteína S tiene un papel fundamental en la replicación viral dentro del hospedero, pues el primer paso en la infección, es la fijación de la proteína S del virus a un receptor de alta afinidad de la célula (proteína ECA-2), para después fusionarse y entrar a la célula del huésped, mediante la escisión proteolítica mediada por la proteína de serina transmembrana II (TMPRSS2).[3] Investigaciones actuales, sugieren, que fármacos inhibidores de la TMPRSS2, son capaces de bloquear la infección reduciendo enormemente la transmisibilidad e inefectividad del virus[4], por lo que reutilizar fármacos ya existentes en el mercado y probar derivados de éstos, son un enfoque prometedor para el tratamiento de esta nueva enfermedad. En el presente trabajo, se describen los pasos a seguir, mediante técnicas de acoplamiento molecular, para el estudio de fármacos comerciales y su potencial inhibición contra TMPRSS2, misma que se puede utilizar para la evaluación de derivados

Resultados y discusión.

La secuencia de aminoácidos de TMPRSS2, se obtuvo de la base de datos PDB: 7MEQ, posteriormente, se eliminanaron de la estructura, moléculas de agua y moléculas orgánicas enlazadas, Figura 1.

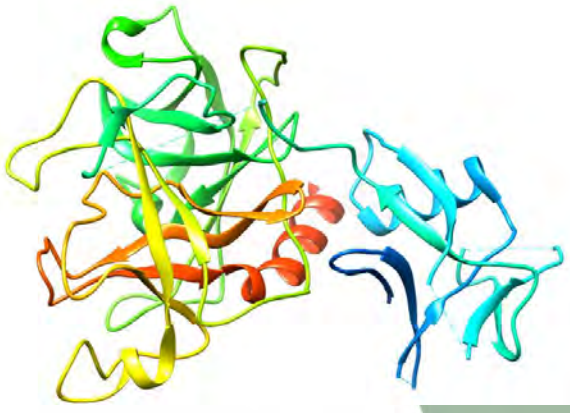


Figura 1. Estructura tridimensional de la TMPRSS2

Se realizaron ajustes en la proteína, tales como distancia entre enlaces, cargas y adición de átomos de hidrogeno (ver Figura 2). Como la proteína PDB:7MEQ incluye en su estructura el fármaco Nafamostat, inhibidor de TMPRSS2, sirvió para realizar la validación de este método de acoplamiento molecular.

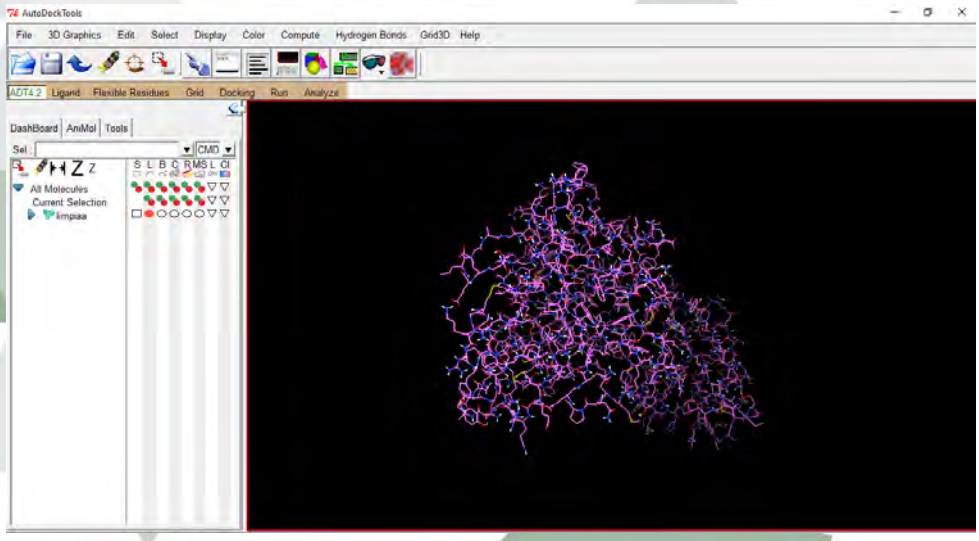


Figura 2. Estructura de la proteína TMPRSS2 en Autodock Tools.

Se trabajó por separado nafamostat, y se optimizó su estructura para posteriormente ser acoplada nuevamente a la proteína con diferentes tamaños de caja o grid box que permitan evaluar el sitio de acción de la proteína, de esta forma se logra la validación del acoplamiento. Como resultado se cuenta con un método confiable que permita evaluar fármacos comerciales o derivados de éstos, como potenciales inhibidores de TMPRSS2, reduciendo la infectividad por SARS-CoV2.

Materiales y métodos

La proteína se obtuvo de la base de datos PDB con ID:7MEQ ya que es la estructura más actual de la TMPRSS2. La estructura proteica se limpió utilizando el programa Chimera 1.15 y se complementó mediante el programa AutoDock Tools-1.5.6. Para el ligando, se obtuvo su estructura 3D mediante el programa ChemSketch y se optimizó en su estado de mínima energía con el software Gaussian View 5.0.8. Para acoplar el ligando y la proteína, se utilizó AutoDock Tools-1.5.6.

Conclusiones

Se realizó el acoplamiento molecular, entre el ligando Nafamostat y la proteína 7MEQ de TMPRSS2 optimizando las estructuras y validando el método, lo que permitirá evaluarla en otros fármacos comerciales y derivados propuestos.

Referencias

1. Huang, C. Wang, Y. Li, X. Ren, L. Zhao, J. Hu, Y. et al. (2020) Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan, China. The Lancet. 395, 497-506.
2. Wu, F., Zhao, S., Yu, B. et al. (2020) A new coronavirus associated with human respiratory disease in China. Nature 579, 265–269.
3. Thunders, M. Delahunt. B. (2020). Gene of the month: TMPRSS2 (transmembrane serine protease 2) Journal of Clinical Pathology, 73:773-776.
4. Hempel, T. et al. (2021). Molecular mechanism of inhibiting the SARS-CoV-2 cell entry facilitator TMPRSS2 with camostat and nafamostat. Chemical Science, 3.

Películas poliméricas de PVDMA y PEI funcionalizadas con ácidos grasos para estudiar el crecimiento de células de Langerhans

Ávila Cossío, Martha E.[(1)]; García-Gonzalez, Víctor[(2)]; Alatorre-Meda, Manuel[(3)]; Rodríguez-Velazquez, Eustolia[(4)]; Calva-Yañez, Julio C.[(3)]; Espinoza, Karla A.[(1)]; Pulido-Capiz, Ángel[(2)]; Ignacio A. Rivero[(1)*]

[1]Tecnológico Nacional de México, Centro de Graduados e Investigación en Química. [2]Departamento de Bioquímica, Facultad de Medicina Mexicali, Universidad Autónoma de Baja California, B. C., México. [3]Cátedras CONACyT-Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana. Centro de Graduados e Investigación. [4]Facultad de Odontología, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Tijuana, Calzada de Universidad 14418, 22390 Tijuana, B. C., México. Email: irivero@tectijuana.mx.

Resumen: Se reporta la fabricación de películas poliméricas de PVDMA y PEI por el método de capa por capa. Se determino su reactividad con el BODIPY y se funcionalizaron con los ácidos grasos Láurico, Mirístico y Palmítico, cuyo incremento en el torrente sanguíneo esta correlacionado con la resistencia a la insulina y un desarrollo posible de diabetes mellitus tipo 2. Se sembraron células β del islote de Langerhans en las películas funcionalizadas, para estudiar como influirían en el comportamiento celular; las células β son las que tienen la función de sintetizar la insulina. El estudio mostró, con análisis de microscopia electrónica de barrido, la superficie de las películas y el espesor de las mismas, además, mediante microscopia confocal y microscopía óptica se pudo determinar que las películas son citocompatibles, que hubo adhesión y proliferación celular y que el ácido Palmítico induce a apoptosis.

Keywords: PVDMA, capa por capa, ácidos grasos, funcionalización, células β.

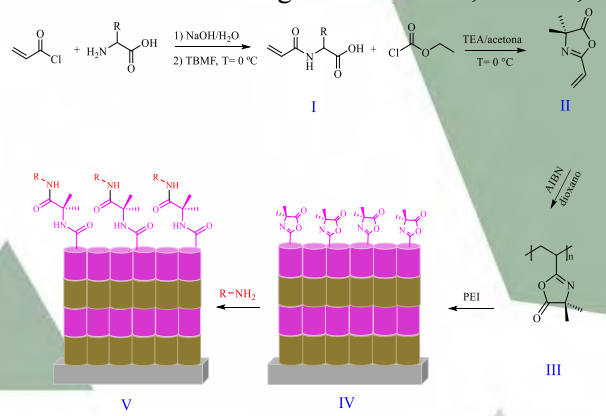
Introducción: La diabetes tipo 2 se caracteriza por una pérdida progresiva de la función de la célula β durante el curso de la enfermedad. La progresión desde la tolerancia normal a la glucosa a la diabetes tipo 2, resulta de la pérdida gradual de la función de la célula β, en presencia de resistencia a la insulina. Esta progresión ocurre a pesar del uso de terapias antidiabéticas inicialmente eficaces. Factores ambientales (obesidad, falta de ejercicio), los efectos tóxicos de la hiperglucemia y los valores elevados de ácidos grasos libres, pueden contribuir conjuntamente al deterioro de la célula β. Entre las alteraciones de la célula β en los pacientes con diabetes tipo 2 se incluyen defectos en la secreción de insulina. En modelos diferentes, los niveles elevados de ácidos grasos libres se han propuesto como un factor determinante de la apoptosis, que, conectado con el grado de saturación, también podría inducir una inhibición de la biosíntesis y secreción de insulina. [1]

Los métodos que permitan estudiar el daño en las células β a través de la aplicación de técnicas novedosas son fundamentales para la comprensión de la fisiología de las células β y, en consecuencia, para el desarrollo de terapias antidiabéticas. Uno de estos métodos es la fabricación de plataformas 2D con una arquitectura y/o funcionalidad capaz de interactuar con las células β y gobernar su respuesta. Un ejemplo elegante de este enfoque es el diseño de películas poliméricas delgadas con una superficie funcionalizada utilizando el método de capa por capa. El método de capa por capa es una manera de ensamblar capas alternadas de polímeros en superficies diversas, proporcionando una estabilidad adicional, además de que se puede controlar el espesor a escala micro y nanométrica. [2] El objetivo principal de estos materiales es controlar con precisión la arquitectura molecular de la superficie y, por lo tanto, las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las películas. Este tipo de películas son eficientes como sustratos celulares para el estudio del

comportamiento celular, ingeniería de tejidos y regeneración, como membranas para separación de micro/macromoléculas y muchas otras. [3].

Metodología:

La metodología para el diseño de las películas poliméricas funcionalizadas consta de 5 etapas, como lo muestra el Esquema 1. Se diseñaron películas ultrafinas sobre vidrio, con copolímeros de PVDMA y PEI de 35 y 35.5 bicapas, por el método de capa por capa, de manera automatizada, con un equipo diseñado en el laboratorio de síntesis orgánica en fase sólida. La etapa I, es la síntesis del ácido *N*-acriloil-2-metilalanina, la etapa II, la síntesis del monómero del vinil dimetil azlactona, la etapa III, la síntesis del polímero del vinil dimetil azlactona, la etapa IV, la fabricación de la película polimérica con copolímeros de PVDMA y PEI y, la etapa V, la funcionalización de las películas con los ácidos grasos saturados, Láurico, Mirístico y Palmítico.



Esquema 1: Metodología de la fabricación y funcionalización de la película reactiva

Una vez que estuvieron funcionalizadas las películas, se sembraron células β del islote de Langerhans en las superficies de las películas con los ácidos grasos y en la película de PVDMA/PEI, utilizada como control.

Resultados y discusión:

Se obtuvieron películas transparentes y resistentes a la manipulación y presión, como se aprecia en la figura 1, donde se muestra en la imagen (A) un vidrio limpio y en la (B) la película reactiva enmarcada. Además, mediante microscopia electrónica de barrido se determinó el espesor de la película reactiva y después de su funcionalización, siendo estos, 0.509 µm y 0.760 µm, respectivamente. Cabe destacar que este parámetro se determinó en al menos cinco puntos diferentes. El incremento en el espesor de la película funcionalizada es debido a la cadena carbonada de los ácidos grasos. También se pudo constatar que la superficie de la película sin funcionalizar, presentó perfiles de crecimiento lineal y una superficie lisa y uniforme, sin embargo, en las películas funcionalizadas con los ácidos grasos, la inspección reveló que la superficie de estas películas fue más rugosa y texturizada, y esto debida a las cadenas largas de los ácidos grasos.

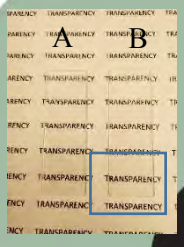


Figura 1. Imagen digital de A) vidrio limpio y B) película reactiva.

Los experimentos basados en el sembrado de células β, pudo evaluar la biocompatibilidad de las películas con azlactona y las funcionalizadas con los ácidos grasos, ya que en ambas películas hubo adhesión y proliferación de células hasta confluencia, sin embargo, la película funcionalizada con el ácido Palmítico, mostró adherencia de las células, pero no hubo proliferación en el mismo lapso de tiempo que las otras (96 h), como se puede apreciar en la Figura 2. Con esto se demuestra que el ácido Palmítico es selectivo, interaccionando con la membrana celular induciendo una lipotoxicidad sobre la proliferación celular.

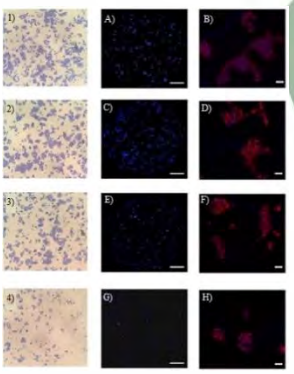


Figura 2. Imágenes ópticas de las películas sembradas con células β. 1) reactiva, 2) ácido Láurico, 3) ácido Mirístico y 4) ácido Palmítico, con sus correspondientes imágenes de microscopia confocal (A, B, C, D, E, F, G y H).

Conclusiones: La técnica de capa por capa permite tener control sobre el espesor y el número de capas de la película. Se pueden utilizar polímeros diferentes, con los grupos funcionales que se requieran, además que pueden diseñar películas hidrofóbicas o hidrofílicas, entre otras. Se demostró la lipotoxicidad del ácido palmítico al sembrársele células β y observar que no hubo crecimiento hasta confluencia.

Bibliografia:

1. Acosta-Montaño, P.; García-González, V. Effects of Dietary Fatty Acids in Pancreatic Beta Cell Metabolism, Implications in Homeostasis. *Nutrients* **2018**, *10*, 393.
2. Bergbreiter, D. E.; Liao K. Covalent layer-by-layer assembly: an effective, forgiving way to construct functional robust ultrathin films and nanocomposites. *Soft Mater*. **2009**, *5*, 2.
3. Lahann, J.; Balcells, M.; Rodon, T.; Lee, J.; Choi, I. S.; R. Langer. Reactive polymer coatings: a platform for patterning proteins and mammalian cells onto a broad range of materials. *Langmuir* **2002**, *18*, 3632-3638.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS DE RU(*p*-CIMENO) EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS.

Romero-Soto, Christian A.[(1)]; Camarena-Díaz, Juan P.[(1)]; Iglesias, Ana L.[(2)]; Chávez, Daniel[(1)]; Miranda-Soto, Valentín[(1)*]

[(1)]*Centro de Graduados e Investigación en Química. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana. Email: vmiranda@tectijuana.mx*

[(2)]*Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología (FCITEC). Universidad Autónoma de Baja California.*

Abstract: Una serie de complejos de Ru(*p*-cimeno) fueron evaluados en la reducción catalítica de nitroarenos en presencia de borohidruro de sodio y etanol. Las evaluaciones se realizaron por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear. Todos los complejos resultaron activos en la reducción de nitrobenceno y nitroanilina, el complejo **1** mostró mejores rendimiento. Finalmente se realizó la evaluación de la actividad catalítica del complejo **1** con una familia de nitroarenos.

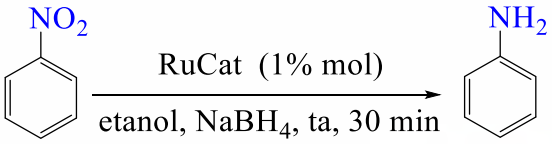
***Keywords*:** Nitroarenos, catálisis,complejos, triazenos, Ru(*p*-cimeno).

Introducción

Las arilaminas son un fragmento importante presente en la estructura de muchas moleculas usadas como tintes, fármacos y agroquímicos.[1] Entre los distintos procesos para obtener este tipo de compuestos se pueden destacar los sistemas de hidrogenación catalítica de nitroarenos. Las ventajas de estos métodos incluyen la disminución de deshechos metálicos y el uso de condiciones suaves de reacción.[2] Se han estudiado diversos sistemas de catálisis homogena por transferencia de hidruro para la reducción de nitroarenos basados en diferentes metales,[3] entre ellos destacan los complejos de rutenio, especificamente los complejos tipo [RuCl(*p*-cimeno)L]. En este trabajo se presenta la evaluación de la actividad catalítica de diversos complejos tipo [RuCl(*p*-cimeno)L] en la reducción catalítica de nitroarenos.

Resultados y discusión

Se seleccionaron diversos complejos tipo [RuCl(*p*-cimeno)L]. Los cuales se evaluaron en el sistema catalítico de la Ecuación 1. No hubo diferencias significativas en los rendimientos obtenidos como para elegir el mejor catalizador. Los experimentos control, donde se usó solamente borohidruro de sodio y el dímero $[RuCl_2(p\text{-cimero})]_2$ fueron menos eficientes que los complejos evaluados.



(1)

Se realizó otra prueba usando el sustrato nitroanilina y evaluando a 30, 60 y 90 min. Todos los catalizadores presentaron un desempeño óptimo pero se destacó el complejo **1** (Figura 1) que a los 90 min alcanzó un porcentaje de conversión mayor al 99%.

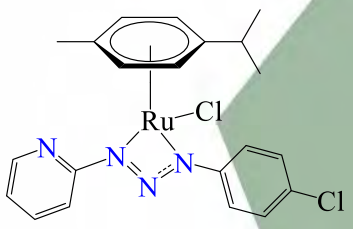


Figura 1. Estructura química del complejo **1**.

Debido a que el complejo **1** mostró el mejor comportamiento en el sistema catalítico se utilizó para la hidrogenación de una familia de nitroarenos con presencia de diversos grupos funcionales como alcohol, éter, éster y amida (Figura 2).. Se obtuvieron porcentajes de conversión de buenos a excelentes. Se observó que el sistema catalítico también reduce los estéres y aldehídos presentes y que el grado de sustitución del nitroareno no evita la reducción del grupo nitro.

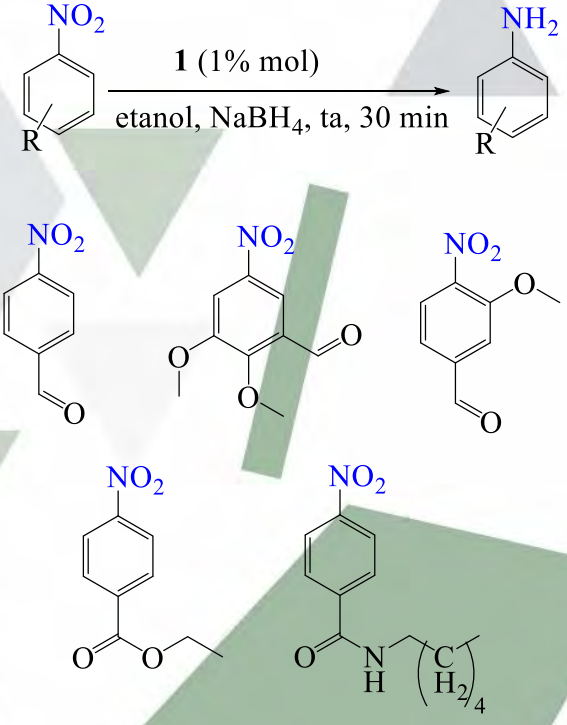


Figura 2. Sistema catalítico empleado con el complejo **1** y algunos de los sustratos evaluados.

Estudios posteriores por resonancia magnética nuclear permiten atribuir la actividad catalítica a la formación de un complejo hidruro en las condiciones del sistema empleado.

Materiales y métodos

Las catálisis se evaluaron con un equipo de cromatografía de gases acoplado a masas: Agilent 7890A GC con un detector de masas 5975C equipado con una columna capilar (30 m x 0.25 mm x 0.25 micron), la energía de ionización fue de 70 eV con un rango de masa de 30 a 800 m/z, la temperatura del inyector se estableció en 250 °C y el detecto a 230 °C, la tasa de flujo de gas (Helio) fue 1.0 mL/min inyectado con una dilución de gas 1:50, la identificación de los componentes individuales fue basada en comparación con la librería de espectros de masas (NIST98). La temperatura inicial de la columna fue de 70 °C por 2 min y después una rampa de 10 °C/min hasta 250 °C.

Conclusión

Todos los complejos evaluados mostraron actividad catalítica en la reducción de nitrobenceno y nitroanilina. Los porcentajes de conversión más altos se obtuvieron con el complejo **5** que tiene el fragmento piridina. Dicho complejo se utilizó para la reducción de nitroarenos estructuralmente diversos, donde se obtuvo un intervalo de porcentajes de conversión que van de buenos a excelentes (78 - >99%) en condiciones suaves y tiempo de reacción corto. En las condiciones del sistema catalítico se observa la formación de un complejo hidruro al que se le atribuye la actividad catalítica.

Referencias

1. A. S. Travis in *The Chemistry of Anilines*, (Ed.: Z. Rapport), Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**, pp. 715-782.

2. a) A. H. Romero, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 13054-1307; b) J. Song, Z-F. Huang, L. Pan, K. Li, X. Zhang, L. Wang, J-J. Zou, *Appl. Catal. B-Environ.* **2018**, *227*, 386-408; c) D. Formenti, F. Ferretti, F. K. Scharnagl, M. Beller, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2611-2680; d) M. Orlandi, D. Brenna, R. Harms, S. Jost, M. Benaglia, *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 430-445;

3. a) S. Pachisia, R. Kishan, S. Yadav, R. Gupta, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2009-2022; b) R. Saha, A. Mukherjee, S. Bhattacharya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 4539-4548; c) R. Nandhini, B. S. Krishnamoorthy, G. Venkatachalam, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *903*, 120984; d) Z-J. Yao, J-W. Zhu, N. Lin, X-C. Qiao, W. Deng, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7158-7166;

FOTOCATÁLISIS EN CONTAMINANTES EMERGENTES: REDUCCIÓN DE LA BANDA DE ABSORCIÓN DE ETILENTIOUREA USANDO NANOTUBOS DE TiO_2/Ti

Ildefonso Zamudio Torres[1*], Eduardo Baltierra Trejo[2], Erik Ramírez Morales[1], Lizeth Rojas Blanco[1], Germán Pérez Hernámdez[1],

(1) Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de La Cultura, Col. Magisterial, Centro, Villahermosa, Tabasco, 86040, México. zit408@msn.com

(2) CONACyT-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Remediación, División Académica de Ciencias Biológicas, Carretera Villahermosa-Cárdenas km 0.5, Villahermosa, Tabasco 86150, México.

Resumen: En el cultivo de plátano se usa el fungicida Mancozeb, cuyo compuesto activo deriva en el metabolito etilentioruea (ETU). La ETU es un xenobiótico recalcitrante latentemente carcinógeno. Debido a su permanencia en el ambiente y toxicidad es resulta de gran interés encontrar alternativas que permitan su degradación en aguas contaminadas. Una alternativa es el uso de fotocatalizadores, que podrían favorecer la oxidación del ETU. El objetivo de este trabajo fue aplicar superficies nanotubulares de TiO_2/Ti como fotocatalizador, las cuales se sumergieron en una solución de 20 ppm de la molécula ETU, y fueron expuestas a una lámpara de luz UV comercial. Se encontró una reducción de la banda de absorción de ETU después de 3.5 h de exposición a radiación UV.

***Palabras clave*:** Nanotubos; Fotocatálisis; Etilelntiourea; Contaminantes emergentes.

Introducción

El etilen-bis-ditiocarbamato (EBDC) o Mancozeb es una mezcla de los compuestos etanodiil bis(carbamoditioato)manganeso y 1,2-etanodiil bis (carbamoditioato)zinc. Mancozeb posee propiedades adecuadas que le permite tener movilidad en tierra y agua, por lo que es utilizado en campos de cultivo de plátanos en México. Sin embargo, ha sido catalogado como carcinógeno, teratógeno, inmunotóxico y mutagénico [1]. Esto, debido a que uno de los principales productos de la hidrólisis y fotólisis del Mancozeb es la etilentiourea (ETU), compuesto orgánico de azufre (Figura 1).

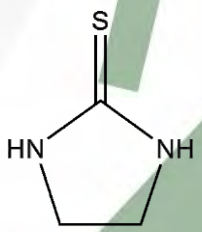


Figura 1 Molécula del compuesto etilentiourea (ETU)

En la literatura se reportan diversos métodos usados para la degradación del ETU, degradación microbiana [2], ozonización [3], entre otros [4]. En este trabajo se plantea el uso de fotocatalizadores porosos crecidos sobre un sustrato, ya que tienden a destacar por tres principales aspectos: (1) alta densidad de centros activos para reacciones foto-catalíticas, (2) mejor captación de luz debido a la reflexión de la luz y la dispersión debido a los poros, (3) se facilita su recuperación y reutilización después de cada ciclo de proceso fotocatalítico [5]. Por lo que se plantea el uso de la fotocatálisis mediante nanotubos de Ti/TiO_2 obtenidos por anodizado, los cuales podrían favorecer la oxidación de la molécula de etilentiourea.

Resultados y disusiones

La comprobación de la foto-degradación, se realizó como lo indica la metodología, se tomaron 5 muestras, durante 3.5 h (cada 30 min). En la Figura 3, se muestran los espectros de absorción de UV. Sin embargo, opuesto a lo esperado, se observa un incremento en la absorbancia con respecto a la muestra problema de 20 ppm (-■-).

Lo anterior representaría un incremento en la concentración del ETU, pero este comportamiento, es posible explicarlo debido a que la molécula ETU, se transforma en algunos compuestos intermedios, con coeficientes de absorción más altos en la longitud de onda que se usa para medir la absorbencia. Este comportamiento no es infrecuente en fotocatálisis. En el caso de ETU, es muy persistente y no es posible observar una disminución sustancial de la absorbancia. [6]

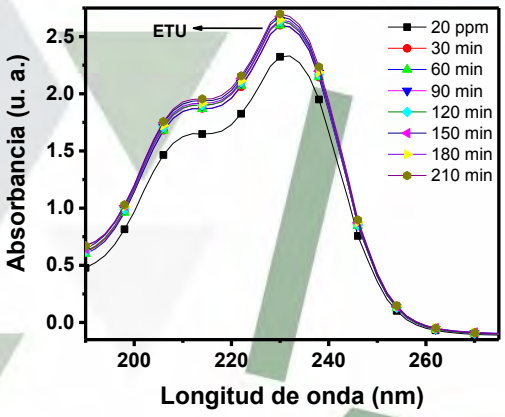


Figura 2 Espectros de absorción de luz UV de la molécula ETU, los diferentes símbolos son utilizados para diferenciar las diferentes muestras correspondientes a los tiempos de monitoreo: 20 ppm ■; 30 min ●; 60 min ▲; 90 min ▼; 120 min ♦; 150 min ◄; 180 min ►; y 210 min ●

Materials and methods

La obtención del fotocatalizador se obtuvo por anodizado de Ti en un electrolito, compuesto de etilenglicol 98% V/V, H2O 2% V/V, y NH4F 0.3 % P/P. El voltaje aplicado fue de 60 V. Se usó una rampa de voltaje de 6 V cada minuto, hasta alcanzar 60 V. Durante el proceso de anodizado se dosificó agua para que la hidrólisis del agua se llevara a cabo y continuar con el proceso de oxidación por más tiempo.

Las pruebas de fotooxidación se efectuaron en una solución de 20 mg L^{-1} de la molécula ETU (Sigma aldrich 98 %). Durante este mismo proceso, se utilizó una lámpara UV con emisión de longitud de onda en el rango de 280 nm a 420 nm. El tiempo de exposición de las placas de Ti anodizado fue de 3.5, con una superficie expuesta a la luz UV de 18 cm^2. Durante todo el experimento, se tomaron muestras cada 30 min.

Las lecturas de absorbancia de las diferentes muestras tomadas se realizaron utilizando un espectrofotómetro marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S. Las lecturas se realizaron en el rango de 190 nm a 270 nm, región donde la molécula de ETU absorbe luz UV (~232 nm).

Conclusiones

Se encontró que utilizando una solución de ETU y sumergiendo superficies nano tubulares de Ti/TiO_2 a una fuente de radiación UV, durante de 3.5 h, la banda de absorción del ETU disminuye, lo cual es indicativo de una disminución de la concentración de dicha molécula.

Referencias

1 O. López-Fernández, M. F. Barroso, D. M. Fernandes, R. Rial-Otero, J. Simal-Gándara, S. Morais, H. P. A. Nouws, C. Freire and C. Delerue-Matos, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **758**, 54–58.

2 O. Jacobsen, *FEMS Microbiol. Rev.*, 2002, **20**, 539–544.

3 X. Dong, J. Meng, B. Yang, Y. Zhang, J. Gan, X. Shu and J. Shu, *J. Environ. Sci.*, 2011, **23**, 65–69.

4 K. Autio, A. von Wright and H. Pyysalo, *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.*, 1982, **106**, 27–31.

5 J. H. Pan, H. Dou, Z. Xiong, C. Xu, J. Ma and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4512.

Cinética de actividad enzimática en maíces criollos NalTel de la Sierra Norte de Oaxaca.

*Pedro Ronel Vásquez Díaz[1], *Margarito Martínez Cruz[1], *Carlos Alberto Matias-Cervantes[2], María Teresa Hernández-Huerta[2], Eduardo Lorenzo Pérez-Campos[1], Iván Antonio García Montalvo[1], Laura Pérez-Campos Mayoral[2].

[1]*Unidad de Bioquímica e Inmunología. División de Estudios de Posgrado e Investigación. Tecnológico Nacional de México Campus Oaxaca; Oaxaca de Juárez, México. Email: pedro.ronel.diaz@gmail.com, martinezcu9@hotmail.com, carloscervantes.ox@outlook.com*

[2]*Laboratorio de Mecanismos Celulares y Bioinformática. Centro de Investigación Facultad de Medicina UNAM-UABJO. Facultad de Medicina y Cirugía, UABJO; Oaxaca de Juárez, México.*

***Resumen*:** En este estudio, se llevó a cabo una cinética de la actividad de β-glucosidasa (BGLU, EC 3.2.1.21) en tres razas criollas de maíz NalTel de la Sierra Norte de Oaxaca (SNO), usando como control el maíz híbrido Asgrow. Las técnicas bioquímicas empleadas permitieron: 1) cuantificar la concentración de proteínas totales empleando el método de Bradford usando albumina sérica bovina como estándar (Bradford, 1976), y 2) cuantificar la actividad enzimática específica durante un período de desarrollo de 0 a 8 días de germinación, empleando el sustrato p-nitrofenil-β-D-glucopiranosido (Sigma-Aldrich Co.). Los resultados muestran que la mayor concentración de proteína se presentó en el maíz NalTel de San Juan Chicomezuchil obteniendo 9.92 mg/mL, mientras que, la máxima actividad específica de BGLU se identificó en el día 3 en las tres razas, mostrando un valor máximo de 1199.29 U/mg en la raza de Ixtán de Juárez.

Palabras clave: β-Glucosidasa, maíz NalTel, Sierra Norte de Oaxaca, cinética enzimática

INTRODUCCIÓN

Las β-glucosidasas son enzimas que pertenecen a las familia de las glicosil hidrolasas 1 (GH1), esta familia agrupa un gran número de miembros, entre los que se puede mencionar: *Oriza sativa* L. con 34 miembros, *Brachypodium* con 31, *Sorghum bicolor* L. con 28 y *Zea mayz* L. con 26 [1, 2]. En maíz, la BGLU ha sido localizada en los plastidios de la célula y se encuentra abundantemente en las partes jóvenes de la planta, como en coleoptilos, raíces, y hojas primordiales[3]. En otras especies, se ha descrito que las BGLU activan reguladores de crecimiento como el ácido jasmónico, el ácido salicílico y el ácido abscísico en respuesta a estrés biótico y abiótico, además conjuntamente con otras moléculas participan en la defensa contra patógenos[4], reciclaje de la pared celular, señalización y metabolismo secundario[5,6]. Éste trabajo, empleó algunas técnicas bioquímicas mediante las cuales se cuantificó la concentración de proteína total y la actividad específica de la BGLU en las tres razas criollas de maíces NalTel de la SNO, comparándolas contra las actividades presentes en el maíz híbrido Asgrow. A partir de estos resultados, nos estamos enfocando a estudiar los mecanismos que regulan la expresión de la BLU y otras proteínas, relacionadas con la defensa en maíz, para posteriormente, considerarlas como un futuro modelo de estudio para la producción de proteínas de interés biotecnológico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de proteína en las tres razas criollas de maíz NalTel de la SNO tuvo un valor semejante durante el periodo de 0 a 8 días de germinación, observando que el promedio de la

concentración de proteína fue descendente. El maíz NalTel de San Juan Chicomezuchil presentó 9.92 mg/mL, mientras que el de Ixtlán de Juárez, 9.76 mg/ml, el de Santa María La Luz, 9.71 mg/mL y el híbrido Asgrow, 6.21 mg/mL (ver gráfico 1A). Durante los días 3, 4 y 5 de germinación se presentó una mayor actividad específica de la enzima. Sin embargo, las tres variedades de NalTel presentaron su máxima actividad en el día 3. En la caso de Ixtlán de Juárez, exhibió 1199.29 U/mg (mM pNP/hr*mg), San Juan Chicomezuchil, 1086.60 U/mg y Santa María La Luz, 1034.39 U/mg. El maíz híbrido Asgrow tuvo su máxima actividad específica hasta el día 5, con 1330.24 U/mg (ver gráfico 2B).

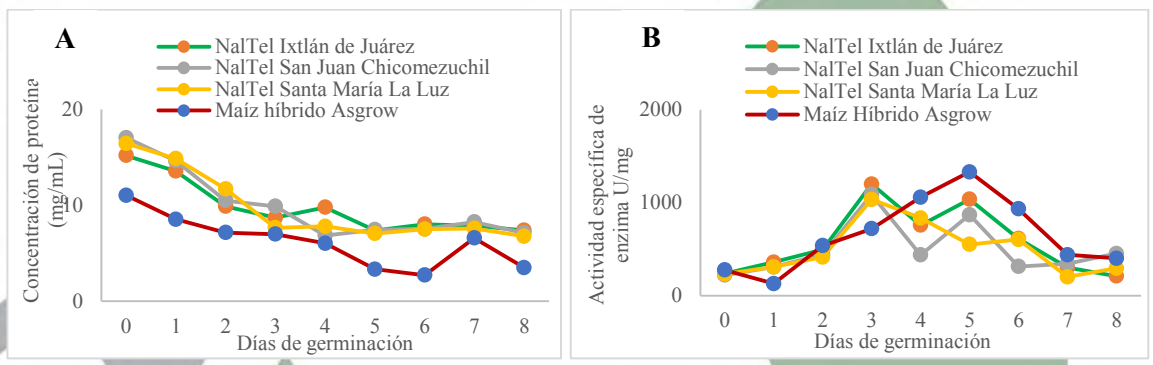


Gráfico 1. **A)** Concentración de proteína total en germinados de 0 a 8 días de germinación en tres razas criollas de maíces NalTel de la SNO y maíz Asgrow. **B)** Cinética de actividad enzimática de β-glucosidasa en germinados de 0 a 8 días en razas criollas de maíces NalTel de la SNO y maíz Asgrow.

Con los resultados obtenidos en las tres razas criollas de maíces NalTeL de la SNO, se apreció alta actividad específica de β-glucosidasa en comparación con lo reportado por Esen, (1992)[7] , donde en el maíz K55 que obtuvieron 7.77 µmol pNP/h*mg, mientras que, lo reportado por Molina *et al.,* (2004)[8], empleando maíz Berentsen SB-302 se obtuvieron 160 U/mg de actividad enzimática.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los maíces criollos NalTel se colectaron en tres comunidades de la SNO: Ixtlán de Juárez, Santa María La Luz y San Juan Chicomezuchil, cosechados en verano de 2020. El ensayo de cinética de la actividad enzimática consistió en germinar semillas de maíz en un período de 0 a 8 días de las tres razas criollas de maíz de la SNO usando como control maíz híbrido Asgrow. La actividad enzimática de β-glucosidasa se realizó empleando el método reportado por Esen (1992)[9], usando el sustrato p-nitrofenil-β-D-glucopiranosido (pNPG) (Sigma-Aldrich Co.), mientras que, la concentración de proteína fue determinada empleando el método de Bradford usando albumina sérica bovina como proteína estándar[10] (Bradford, 1976). El extracto crudo se obtuvo mediante maceración, homogenizando con buffer salino de fosfatos (PBS) 0.15 M, pH 7.2 en una relación 1:1 (w/v) y centrifugando a 10,000 revoluciones por minuto (rpm) por 10 minutos a 4 ºC (Molina *et al*., 2004).

CONCLUSIONES

La alta actividad de la BGLU en los primeros días de germinación en las razas criollas podría estar relacionada con la co-expresión de diferentes genes asociados con una heterosis distinta en el maíz Asgrow.

REFERENCIAS

[1] Gómez-Arduro G.; Ceniceros-Ojeda E.; Casados-Velazquez L.; Bencivenni C.; Sierra-Beltran A.; Murillo-Amador B.; Tiessen A. Genome-Wide Analisis of the B-Glucosidase Gene Family in Maize (Zea Mays L. var B73). *Plant Mol. Biol*. **2011**, *77*:159-183.

[2] Zhao L.; Liu P.; An X.; Gu R.L. Evolution and Expresión Análisis of the Beta-Glusidase (GLU) Encoding Gene Subfamily un Maize. *Genes Genomics*. **2012**, *34*:179-187.

[3] Esen A.; Stetler DA. Subcellular Localization of Maize β-Glucosidase. *Maize Genet Coop News Lett*. **1993**, *6,*19–20.

[4] Morant A.; Jørgensen K.; Jørgensen C.; Paquette S.; Sánchez-Pérez R.; Møller B.; Søren B. Beta-Glucosidases as Detonators of Plant Chemical Cefense. *Phytochemistry***. 2008**, *69*,1795-813.

[5] Lieberman L.; Wustman A.; Huertas P.; Powe AC.. Jr.; Pine W.; Khanna R.; Schlossmacher M.G.; Ringe D.; Petsko G.A.; Structure of Acid Beta-Glucosidase with Pharmacological Chaperone Provides Insight Into Gaucher Disease. Nat Chem Biol. 2007;3(2):101-7.

[6] Singhania R. R.; Patel A. K.; Sukumaran R. K.; Larroche C.; Pandey A. Role and Significance of β-glucosidases in the Hydrolysis of Cellulose for Bioethanol Production. *Bioresour Technol*. **2013**, *127*, 500-507

[7] Esen A. Purification and Partial Characterization of Maize (Zea mays L.) Beta-Glucosidase. J. Plant Physiol. 1992, 98, 174-182.

[8] Molina J.; Landa A.; Bautista G.; Martínez M; Córdoba F. Molecular Association of Lectine and β-glucosidase in Corn Coleoptile. *Biochim. Biophys. Acta, Enzymol.* **2004,** *1674*, 200 – 304.

[9] Esen A. Purification and Partial Characterization of Maize (Zea mays L.) Beta-Glucosidase. *J. Plant Physiol.* **1992**, *98,* 174-182.

[10] Bradford M. A Rapid and Sensitive Method for the Quantification of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Anal. Biochem*. **1976**, *72*, 248-254.

ELECTROCATALIZADORES DE Pt Ni/C PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES EN MEDIO ALCALINO

López-Domínguez Elia Crisol[(1)]; Reynoso-Soto Edgar Alonso[(1)]; Cruz-Reyes Ivan[(1)]; Silva-Carrillo Carolina[(1)*]; Félix-Navarro Rosa María[(1)*]

[(1)]Tecnológico Nacional de México. Instituto tecnológico de Tijuana. Centro de Graduadios e Invetstigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay

Corresponding author: rmfelix@tectijuana.mx (R.M. Félix-Navarro), carolina.silvac@tectijuana.edu.mx (C.Silva-Carrillo).

Abstract: En este trabajo se sintetizaron catalizadores bimetálicos de Pt-Ni depositados sobre carbono, se realizó el estudio de la actividad catalítica para las reacciones de oxidación electroquímica de alcoholes (metanol y etanol). Se estudio la morfología de los materiales sintetizados mediante microscopia electrónica de barrido. Estos materiales mostraron buena actividad para usarse como electrocatalizadores anódicos en una celda de combustible de membrana alcalina (AEMFC).

Keywords: *Electrocatalizadores, Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Aniónica, Reacción de Oxidación de alcoholes.*

Introduccion

La energía es primordial en el desarrollo tecnológico de los pueblos. Las principales fuentes de energía en la actualidad están basadas en los combustibles fósiles, tales como el petróleo, el gas natural y el carbón.[1] Sin embargo, tienen el problema que producen contaminantes que son los principales causantes del efecto invernadero. Las celdas de combustible son dispositivos prometedores para la conversión de la energía química a energía eléctrica con una alta eficiencia termodinámica, ya que estas no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot son dispositivos análogos a las baterías convencionales, ambos poseen un polo positivo, un polo negativo y un electrolito, solo que a diferencia de las baterías que pueden proporcionar potencia por un tiempo antes de tener que ser reemplazadas o recargadas, las celdas de combustible seguirán proporcionando potencia en tanto se les suministre un combustible y un agente oxidante.[2]

Las reacciones que se llevan a cabo en las celdas alcalinas alimentadas por H_2 y O_2, son la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) y la reacción de reducción de oxígeno (RRO), en los compartimentos anódico y catódico, respectivamente. También se pueden usar otros combustibles como algunos alcoholes como: metanol, etanol, glicerol, etilenglicol, etc.

Este proyecto se limita a la síntesis y caracterización de materiales bimetálicos soportados sobre carbón, así como el estudio de la actividad catalítica para reacciones de oxidación de metanol

y etanol. Se pretende que estos materiales tengan potencial para usarse como electrocatalizadores anódicos en una celda de combustible.

Resultados y discusion

En la figura 1 se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de etanol y metanol 1M. En ausencia de etanol y metanol se observa una región por debajo de los 0.45 V vs RHE, atribuido a la adsorción/desorción de hidrogeno en la superficie de Pt. En la zona a potenciales por encima de 0.60 V vs RHE se observa cambios de corriente tanto anódica como catódica, atribuido a la adsorción/desorción de OH^-. En presencia de etanol y metanol se observa un cambio de corriente en el barrido anódico que inicia por encima de 0.25 V vs RHE, este cambio es atribuido a la oxidación de etanol y metanol en medio básico En el barrido catódico se observa un cambio de corriente, atribuido a la desorción de los grupos carbonáceos absorbidos sobre Pt generados en la reacción anódica $Pt\text{-}(CO)_{ads} + Pt\text{-}(OH)_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^-$.

En la Figura 2 se observa la micrografía del catalizador PtNi/C con el mapeo químico EDS, en donde se evidencia que los metales Pt y Ni están cubriendo homogéneamente toda la superficie del soporte de carbono, el Ni se encuentra en una zona del material (según región que se tomó) mientras que la distribución de Pt es más homogénea.

Materiales y métodos

La síntesis del catalizador PtNi/C se realizó a partir de una plantilla de Ni/C, la cual fue sintetizada mediante reducción química usando un complejo de Ni con etilendiamina. Después se realizó la incorporación de Pt usando desplazamiento galvánico y reducción química con borohidruro de sodio.

El estudio electroquímico se realizó mediante voltamperometría cíclica usando una celda de tres electrodos, en donde el electrodo de trabajo de disco de carbón vitreo se modifico con la tinta catalítica. Para el estudio de actividad primero se realizó una activación del catalizador en medio de KOH 1 M, después se realizó la voltamperometría cíclica en presencia de los alcoholes (1 M de etanol y metanol), se realizaron barridos cíclicos de 0 a 1.20 V vs RHE a una velocidad de 50 mV/s saturado en N_2.

Conclusiones

La síntesis de los catalizadores se logró ya que en los voltamperogramas observa que tienen una buena actividad catalitica y que podría ser usado para una AEMFC, sin embargo comparando ambos alcoholes, se observa que en etanol hay una mayor intensidad de corriente lo que daría una mejor efectividad en este tipo de celdas, además las micrografías comprobaron que se encuentran ambos metales en el material, lo que confirma un resultado satisfactorio en la síntesis.

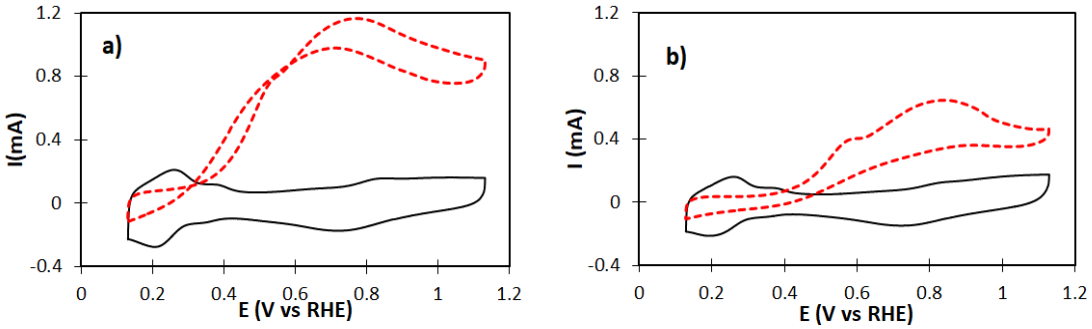


Figura 1. Voltamperograma cíclicos en ausencia y presencia de 1 M de etanol y metanol en 0.1 M de KOH. Velocidad de barrido 50 mV/s.

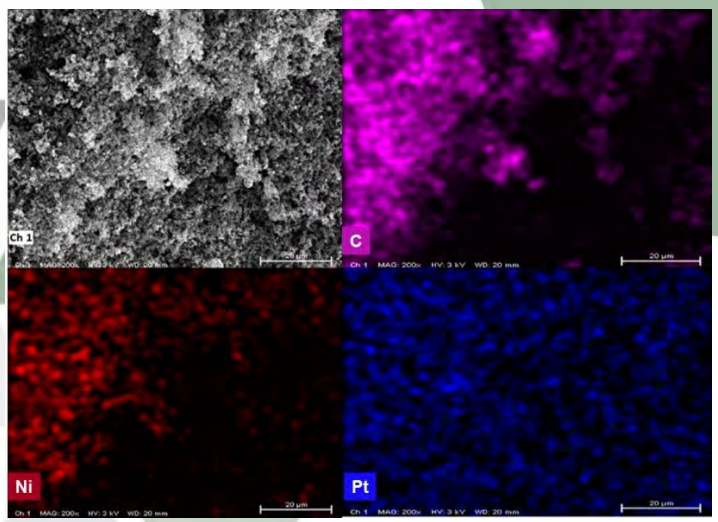


Figura 2. Micrografía SEM y mapeo EDS del catalizador PtNi/C

References

1) Roldan-Viloria, J. *Fuentes de Energía*, 1st ed.; Clara M. de la Fuente Roja, Ed.; Cengage Learning Paraninfo: España, 2008.

2) Martínez, J.; Fernández, A. *Cambio Climático: Una Visión Desde México*, 1st ed.; Instituto Nacional de Ecología, Ed.; México D.F., 2004.

CINETICA Y DISPERSION MICROBIANA EN UN BIOREACTOR AGITADO USANDO EL METODO SPH

Martínez-Herrera, Gerardo [(1)]; Uribe-Ramírez, Agustín R. [(1)]; Pérez-Segura, Tzayam[(1)]; Alvarado-Rodríguez, Carlos E[(1,2)*].

[(1)]*Departamento de Ingeniería Química, Universidad Guanajuato. Email: gmartinezherrera@ugto.mx*

[(2)] *Dirección de Cátedras CONACyT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*

Abstract: En este trabajo se realiza la simulación de la dispersión de biomasa producida en un bioreactor agitado escala laboratorio de 1L. Para la producción de biomasa, se empleó la cinética microbiana, basada en el modelo de Monod. La cinética es acoplada a la ecuación de difusión-advección ecuación de momento y continuidad en el código DualSPHysics basado en el método SPH. El método SPH permite la simulación de fenómenos multifísicos como un bioreactor agitado por medio de partículas. Se pueden identificar zonas de estancamiento y adhesión de biomasa de forma visual debido al uso de partículas. Para la agitación, se utilizó un nuevo agitador llamado Híbrido. Los resultados muestran que la dispersión de biomasa es favorecida solo a 75 rpm usando Híbrido

***Keywords*:** método SPH, cinética microbiana, bioreactor, Monod, proximidad

Introducción

En un biorreactor, se lleva a cabo la síntesis de un producto de interés a partir de un microorganismo, que es alimentado con algún sustrato. La agitación continua garantiza la disponibilidad del sustrato en cualquier zona del tanque. Se utiliza el modelo de Monod como cinética microbiana para predecir la producción de biomasa máxima en la fase crecimiento de un microorganismo. Mediante el método SPH se representan sólidos móviles a través del tiempo por medio de partículas [1] lo cual es empleado en los agitadores en rotación. La elección del agitador es el primer aspecto a considerar para conseguir una adecuada distribución del microrganismo y sus nutrientes. El nuevo agitador Híbrido está destinado a usarse en medios altamente viscosos de ambas reologías newtoniana y no-newtoniana, aunque no se tiene información en la literatura de este agitador en biorreactores, así como tampoco de la cinética microbiana dentro de la dinámica computacional de fluidos.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se muestra la dispersión de biomasa debido al efecto convectivo provocado por el agitador Híbrido, y la escala de concentración de biomasa a la derecha. La simulación se realizó con 1 000 000 de partículas con un tiempo de crecimiento microbiano de 24 s. Es posible apreciar una zona de estancamiento al fondo del tanque a 30 rpm en Figura 1 (a) y una homogenización parcial a 50 rpm, Figura (b). Por otro lado, es notable la correcta homogenización del fluido de un color púrpura en todo el tanque a 75 rpm, Figura 1(c).

a) **b)** **c)**

Figura 1 . Distribución de biomasa en bioreactor usando agitador Híbrido a) 30 rpm, b) 50 rpm, c) 75 rpm.

Materiales and métodos

Se implementó las ecuaciones de producción de biomasa Eq. (3), consumo de sustrato Eq. (4), y biosíntesis de producto Eq. (5) considerando solo la fase exponencial del microorganismo *Azotobacter vinelandii* ATCC 9046.

$$\frac{dx}{dt} = x\mu_{máx} \quad (1) \qquad \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{XS}}\mu_{max}x \quad (2) \qquad \frac{dP}{dt} = -Y_{PX}\mu_{max}x \quad (3)$$

Los parámetros cinéticos correspondientes son: velocidad específica de crecimiento máxima m_{max} = *0.098397* h^{-1}, rendimiento biomasa/sustrato Y_{XS} = *0.47 g/g*, rendimiento producto/biomasa Y_{PX} = *0.29 g/g*, en un tiempo simulación de t_f = *24 s*. La geometría del biorreactor y el agitador de proximidad se presentan en el Figura 2 (a) y (b), estos se realizaron en el software SolidWorks 2018. Las condiciones iniciales para la dispersión de la biomasa se muestran en la Figura (c), se consideró una solución homogénea de 18 g/L de sacarosa, y una cantidad de *10 mL* de inoculo. Se

tiene una reología newtoniana para el medio de cultivo de $\rho = 1310\ kg/m^3$ y $m = 0.1\ Pa.s$ para la densidad del fluido y viscosidad, respectivamente. El coeficiente de difusión de la sacarosa y la biomasa en agua es $D_s = 5.04x10^{-8} m^2/s$ a 298,15 K.

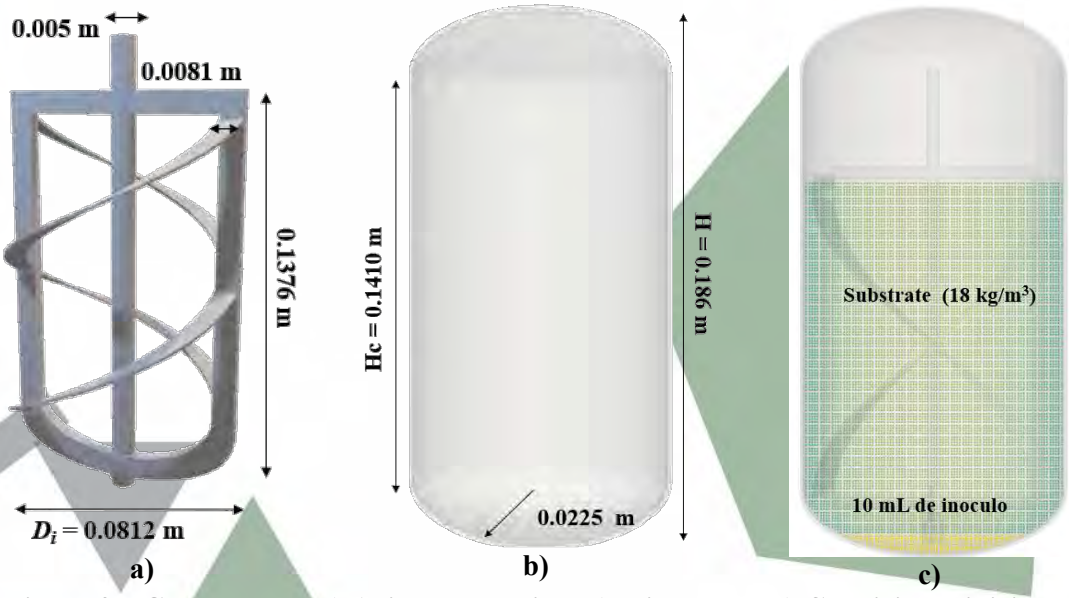


Figura 2 . Geometría de a) Agitador Híbrido, b) Bioreactor, c) Condiciones iniciales

Para la dinámica computacional de fluidos, se utilizó el software de código libre DualSPHysics [2], el cual se basa en método SPH [1] para discretizar las ecuaciones utilizas. Las ecuaciones utilizadas son conservación de continuidad (4), de momento (5) , de advección-difusión (6) y la cinética microbiana acopladas en el código DualSPHysics.

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho\nabla \cdot v \quad (4) \qquad \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + g + T \quad (5) \qquad \frac{dC}{dt} = D\nabla^2 C - C\nabla \cdot v \quad (6)$$

Conclusiones

Las simulaciones empleando en el código libre DualSPHysics modificado con la cinética microbiana ha sido capaz de identificar visualmente posibles zonas del bioreactor usando agitador Híbrido. En este trabajo, se ha podido relacionar los fenómenos de transporte y las cinéticas en un sistema biológico en la dinámica computacional de fluidos, abriendo una línea de estudio totalmente nueva.

Referencias

*[1] Monaghan, J. J. An rev ast and astr. (**1992**) 30(1), 543-574.*
*[2] Domínguez, J. M.; Fourtakas, G.; Altomare, C.; Canelas, R. B.; Tafuni, A.; García-Feal, O.; Gómez-Gesteira, M. Comp. Part. Mec, (**2021**) 1-29.*

OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOTURBOSINA BAJO INDICADORES DE SOSTENIBILIDAD: ECONÓMICO, ENERGÉTICO, AMBIENTAL Y EFICIENCIA DE LOS MATERIALES.

Morales-Gutiérrez, R. Angélica.[(1)*], *Sánchez-Ramírez, Eduardo*[(1)], *Segovia-Hernández, J. Gabriel*[(1)], *Quiroz-Ramírez, Juan José*[(2)]

[1]*Departamento de ingeniería química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N Guanajuato 36050,México. Email: ra.moralesgutierrez@ugto.mx*

[2]*Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Calle Omega 201,Industrial Delta,37545 León, Guanajuato México*

Resumen:

El proceso de producción de bioturbosina por medio de la ruta ATJ parte de biomasa lignocelulósica, el cual requiere varias etapas de procesamiento. En este estudio la contribución de SSF es analizada para un proceso para la obtención de bioetanol teniendo como materia prima caña de azúcar y rastrojo de maíz utilizando como pretratamiento explosión de vapor y ácido diluido para ambos casos. El interés es que sea un proceso sostenible, para poderlo hacer entrar dentro de la economía circular

Keywords: *Bioturbosina, proceso SSF, medio ambiente, optimización,*

Introducción

Con el aumento de la competencia mundial, la creciente preocupación por el medio ambiente, la disminución de la energía y los recursos materiales es imperativo que la industria busque la mejora continua de los procesos (Dominic C. et al, 2021) por ello la creciente inquietud mundial por el uso de combustibles fósiles en las últimas décadas se ha hecho cada vez más evidente debido a que estos recursos son escasos, finitos y su uso daña el medio ambiente, principalmente debido a los gases de efecto invernadero (GEI) que se producen.

El uso de desechos y residuos como materia prima para la producción de biotanol ofrece la ventaja de que no se requiere tierra adicional para para la producción de materia prima. Además, el uso energético de desechos y residuos reduce la emisión de metano altamente perjudicial para el clima, y representa una opción para valorizar materiales que tendrían que eliminarse mediante procedimientos potencialmente costosos en estos procesos.

Si bien, la cuestión económica sigue siendo el eje central cuando se proponen nuevas alternativas productivas, las necesidades de la sociedad actual demandan algunas otras características que complementen la cuestión económica. Por ejemplo, es altamente demandante procesos con poca o nula generación de residuos o subproductos, procesos con bajo impacto ambiental, procesos seguros, etc. Recientemente una de las filosofías que involucran características de procesos verdes con factibilidad económica y bajo impacto ambiental es la economía circular. Según Kirchherr es un sistema económico que se basa en modelos de negocio que sustituyen el concepto de "fin de vida" con la reducción, la reutilización alternativa, el reciclaje y la y recuperación de materiales en los procesos de producción/distribución y consumo, operando así a nivel micro (productos,

consumidores), a nivel meso (parques eco industriales) y a nivel macro (ciudad, nación y más allá), con el objetivo de lograr un desarrollo sostenible.

Resultados y discución

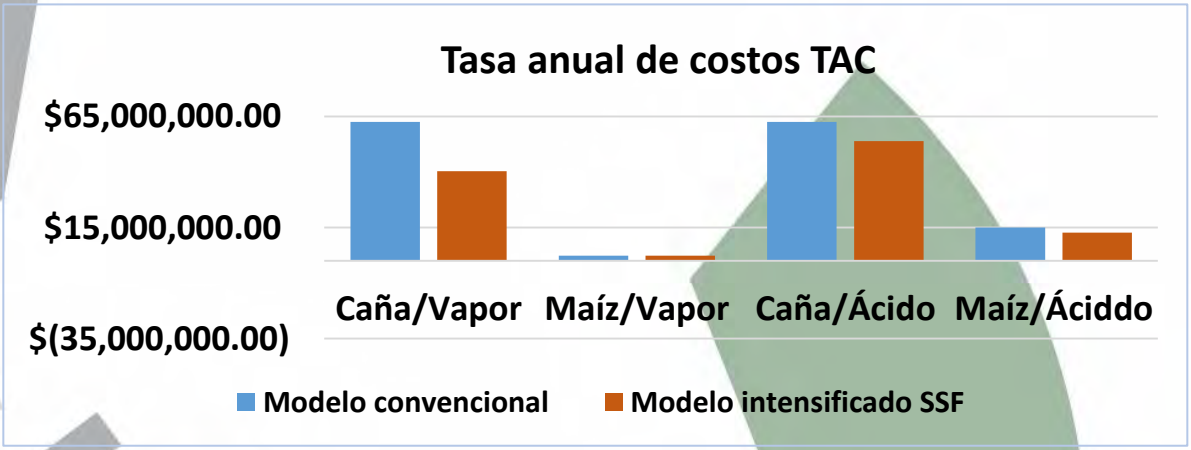


Figura 1 Gráfico de comparación de la tasa anual de costos entre el modelo de producción de bioetanol convencional y el modelo implementando sacarificación y fermentación simultáneas, de los cuatro modelos implementados. (Caña de azúcar y rastrojo de maíz con pretratamientos explosión de vapor y ácido diluido

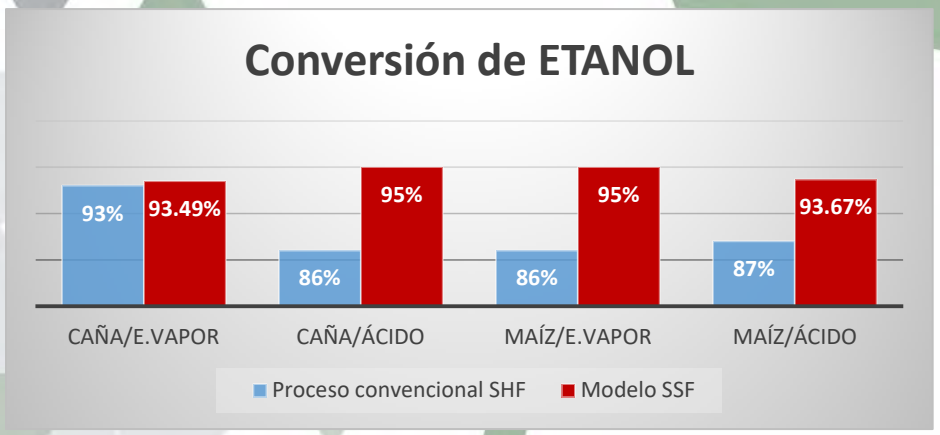


Figura 2 Comparación de resultados entre el modelo de producción de bioetanol convencional y el modelo implementando sacarificación y fermentación simultáneas

Materiales y métodos

Selección de la materia, así como el pretratamiento para la obtención del etanol con base a la evaluación realizada por Conde-Mejía, et al. (2012) tomando como criterios de selección el costo de la energía consumida en la operación por tonelada de biomasa seca y el costo de la energía por galón de bioetanol producido reportados en su trabajo.

El modelamiento de los esquemas intensificados se llevó a cabo en las zonas de sacarificación y fermentación con el programa MATLAB 2017; este modelado incluye una gran cantidad de ecuaciones no lineales entre las que se encuentran relaciones termodinámicas y expresiones cinéticas. La configuración del modelado para la hidrólisis enzimática fue tomada según Kaddam

(2004) que reporta el buen funcionamiento en la predicción de las tendencias de la hidrólisis enzimática en condiciones experimentales tanto dentro como fuera del espacio de diseño utilizado para la estimación de los parámetros y puede utilizarse para la optimización del proceso. De igual manera se tomó el modelo cinético de Rivera Coopa (2006) donde reporta dos modelos cinéticos Quasi-Newton (QN) y el Algoritmo Genético Codificado Real (RGA) para resolver el problema de estimación que describen satisfactoriamente el proceso de fermentación por lotes, como lo demuestran los resultados experimentales.

Figura 3 Diagrama de modelo propuesto

Conclusiones

La ventaja de este método es que los rendimientos son mayores que los logrados por la técnica SHF (sacarificación y fermentación separadas) que es mayormente usada para la producción de bio-etanol, siendo una materia prima de la producción de bioturbosina. Además de esta mejora en el rendimiento, los equipos disminuyen por lo tanto los costos disminuyen significativamente. Mediante el uso de estrategias como SSF en el proceso de producción de biotubosina por la ruta de alcoholes mejorará los indicadores de sostenibilidad. Es decir que, si se intensifica, será un proceso más limpio y sostenible con el potencial de resolver retos medioambientales, abrir oportunidades de negocio y crecimiento económico, reducción de costos en los equipos, conseguir que los productos, componentes y recursos en general mantengan su utilidad y valor en todo momento o lo que es lo mismo residuos cero.

Referencias

- Dominic C. Y. Foo Mahmoud M. El-Halwagi. (2021). Process Intensification and Integration for Sustainable Design. Weinheim, Germany: WILEY-VCH GmbH, Boschstr.
- Kirchherr, J., Piscicelli, L., Bour, R., Kostense-Smit, E., Muller, J., HuibrechtseTruijens, A., Hekkert, M., 2018. Barriers to the circular economy: Evidence from the European Union (EU). Ecol. Econ. 150, 264e272. https://doi.org/10.1016/j. ecolecon.2018.04.028.
- Kadam, K., Rydholm, E.C. y McMillan, J.D., (2004). Development and Validation of a Kinetic Model for Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass. Biotechnology Process, 20(3), pp.698-705.
- Conde-Mejía, C., Jiménez-Gutiérrez, A. y Gómez-Castro, F.I., (2016). Dehydration, Purification of Bioethanol from a Fermentation Process: Alternatives for Dehydration. Computer Aided Chemical Engineering, 38, pp.373-78.

^{1}H NMR STUDY OF MOLECULAR RECOGNITION OF SEROTONIN, DOPAMINE AND HISTAMINE BY CYCLOPHANE (cyp)H_3

Moreno-Pérez, Teresita [(1)*]; Navarro, Rosa E. [(1)]; Soberanes, Yedith[(1)]
[(1)]*Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México. Email: teresitadejesusmoreno@gmail.com*

Abstract: The molecular recognition of the neurotransmitters dopamine, serotonin and histamine by the macrocycle type cyclophane (cyp)H_3 was studied, in the absence and presence of electrolytes, using the ^{1}H NMR technique. The findings obtained show that cyclophane can recognize neurotransmitters

***Keywords*:** Cyclophane, serotonin, dopamine, histamine, electrolytes.

Introduction

The detection of neurotransmitters is of considerable clinical and pharmacological importance since the low or no presence of these in the body is associated with several neurological disorders[1]. The study of cyclophanes shows that they function as supramolecular templates for the encapsulation of active biomolecules[2]. The DIPM-UNISON research group in Supramolecular Chemistry has synthesized a series of cyclophanes derived from diethylenetriaminepentaacetic acid dianhydride (DTPA) with different amines. Some of these cyclophanes show very interesting properties, such as recognition of biologically important cationic substrates[3]. In this work, recognition studies were carried out using the ^{1}H NMR technique between cyclophane (cyp)H_3 and the neurotransmitters serotonin, dopamine and histamine, where the effect of Na^+ and K^+ cations on recognition was also evaluated.

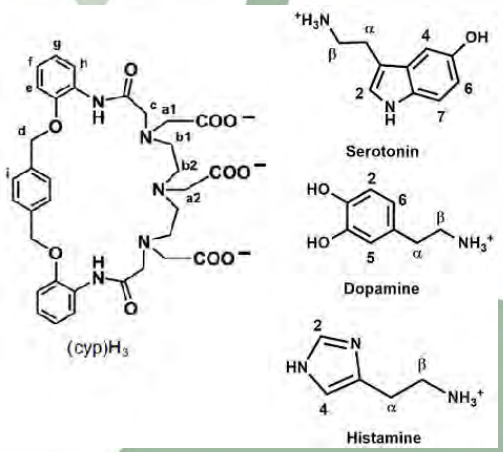


Figure 1. Structures of (cyp)H_3, serotonin, dopamine and histamine, considering pH=7. The labels of atoms are shown for NMR assignments.

Results and discussion

In the titrations carried out, it was observed that as the host concentration increases, some of the signals from cyclophane and neurotransmitters show a slight broadening and a displacement. This occurs both in the presence and in the absence of the Na^+ or K^+ cations, suggesting a change in the chemical environment of the molecules due to their complexation. It was observed that the largest displacements are detected in the aliphatic area of the cyclophane molecule, as well as in the aliphatic chain of the neurotransmitter, suggesting an interaction through electrostatic forces between the receptor and the host. In addition, it is possible to perceive a displacement in the aromatic zone of the central ring of cyclophane and of the aromatic protons of the neurotransmitters, which is why π-π interactions between the molecules mediated by a hydrophobic effect are also suggested. The constants calculated from the observed displacements of the aromatic proton *i* of the cyclophane shows values around of 30 M^{-1} ± 5 for the three cases.

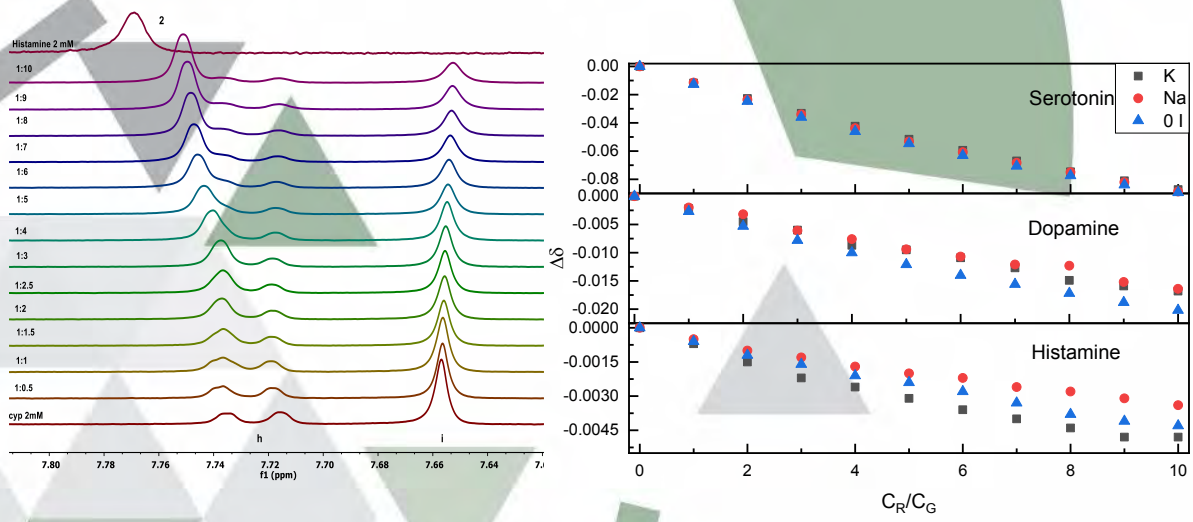


Figure 2. Segment of the ^1H NMR spectra of the cyp-histamine titration, showing the shifts of the signals of the protons 2 of histamine (G) and h and i of cyclophane (R). On the right are the graphs of the differences of the chemical shifts with respect to the C_R/C_G concentration ratio, of the proton i in the absence and presence of electrolytes of the different titrations.

Materials and methods

The spectra were obtained on a Brucker Avance 400 MHz NMR spectrometer. The 2 mM concentration of cyclophane (cyp)H_3 solution was kept constant and aliquots were added at different molar ratios of the neurotransmitter solution with a concentration of 200 mM. The pD ≈ 7.45 was adjusted and a constant temperature of 25 ° C was maintained. The same conditions were respected by adding to the cyclophane solution an equivalent of 20 mM of chloride.

Conclusions

In the ^{1}H NMR spectra, both the receptor and the hosts, some signals show broadening and displacement, which shows an interaction between the two molecules. These interactions occur between the protonated amino groups of the hosts and the aliphatic zone of cyclophane. In addition, there are π-π interactions between the central aromatic ring of the structure (cyp)H_3 and the aromatic part of the neurotransmitters.

The values of the association constants are low; however, it was known that the presence of electrolytes does not prevent complex formation.

References.

1. Setu, K, e. a. *Sup. Chem*. **2014**, 280–285.
2. Danaboyina, R., P. P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 4158-4168.
3. Arvízu-Santamaría, A. *Sup. Chem*. **2017**, 29, 658-667.

PREPARACIÓN RESINAS QUELANTES FUNCIONALIZADAS CON ÁCIDOS CARBAMOILCARBOXÍLICOS Y SU APLICACIÓN POTENCIAL EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

García-Elías, José[(1,3)]; Ochoa-Terán, Adrián[(1)*]; López-Maldonado, Eduardo[(2)*]; Salazar-Gastélum Moisés Israel[(1)]; Zizumbo-López , Arturo[(1)]; Rivero-Espejel, Ignacio Alfredo[(1)]; Chávez-Guajardo, Alicia Elizabeth [(3)]

*[(1)] Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México campus Tijuana, Tijuana, B. C., México. *Email: adrian.ochoa@tectijuana.edu.mx*

[(2)]Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, B. C., México

[(3)] Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, México.

Resumen: La contaminación por metales pesados en sistemas acuosos es un problema global debido a las afectaciones a la salud y al medio ambiente. En este trabajo se presenta un avance de los resultados de la síntesis de ácidos monocarbamoilcarboxílicos diferentes y su inmovilización en en fase sólida. Las resina quelantes obtenidas fueron utilizados en el proceso de remoción de Pb^{2+} en agua, utilizando el método de microjarras para el proceso de adsorción. Los resultados prelimires son favorables ya que algunas de las resinas quelantes mostratron hasta un 90 % de remoción del Pb^{2+} presente en agua.

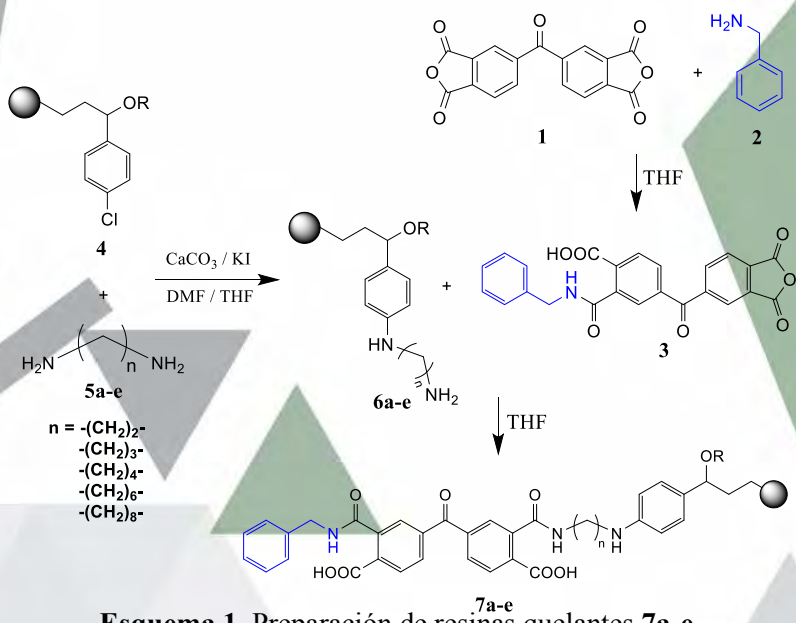
***Palabras clave*:** Ácidos carbamoilcarboxílicos, Resinas quelantes, Remoción, Metales pesados

Introducción

El uso indiscriminado de agua como disolvente durante los procesos minero-metalúrgicos en el proceso de beneficio, tienen como consecuencia la generación de agua residual y jales mineros que son una fuente potencial de contaminantes que en su mayoría son metales pesados. Además, los suelos urbanos de territorios mineros presentan niveles elevados en la concentración de metales traza y una exposición continua a éstos, tiene como consecuencia daños a la salud y alteraciones en el ecosistema. El uso de métodos comunes utilizados en la reducción en la concentración de metales pesados puede ser un proceso con complicaciones diversas, como costo elevado o riesgos en la implementación *in situ* o *ex situ*.[1] Por lo que la búsqueda constante de formas de tratamiento a los contaminantes que incluyen los procesos de adsorción, precipitación, reacciones óxido-reducción, complejación, entre otros, son una actividad recurrente. Sin embargo, el uso de compuestos orgánicos nuevos como los ácidos monocarbamoilcarboxílicos sintetizados y unidos a una resina como fase sólida, son una alternativa novedosa en el proceso de remoción de cationes metálicos, ya que son compuestos orgánicos que actúan como ligandos bifuncionales y se han estudiado como agentes coagulantes-floculantes bajo ciertas condiciones con resultados favorables y fácil remoción del medio acuoso.[2]

Materiales y métodos

En un matraz de fondo redondo de 100 mL provisto con una barra de agitación magnética se pesó el anhídrido 3,3',4,4'- benzofenonatetracarboxílico **1** y posteriormente se adicionó THF seco. Se dejó en agitación y se adicionó un equivalente vía jeringa de la amina correspondiente **2** disuelta THF seco, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 12 h. El solvente se evaporó se lavó con Et_2O y se filtró para obtener un compuesto sólido **3**.[3]



Esquema 1. Preparación de resinas quelantes **7a-e**.

Por separado, en un matraz bola se colocó la resina de Merrifield **4**, DMF/THF, K_2CO_3 y KI. Se agitó y posteriormente se le añadió la diamina con longitud variable de 2, 3, 5, 6 y 8 metilenos **5a-e** para obtener las resinas **6a-e** que fueron lavadas con H_2O, MeOH, THF, DCM y Et_2O. Finalmente, en un matraz bola se pusieron a reaccionar el compuesto **3** con las resinas **6a-e** y THF seco como disolvente en agitación constante, para obtener las resinas quelantes **7a-e** como se muestra en la Esquema 1.

Resultados y discusión

La caracterización del compuesto **3** mediente análisis de IR mostró las bandas caracteristicas para el enlace C=O en 1730-1660 cm^{-1} correspondientes a los carbonos carbonílicos del anhídrido y al carbono de la amida y en 1360 cm^{-1} y una señal abundante para el enlace C-O del anhídido del compuesto monosustituido. El RMN-^{1}H mostró una señal correspondiente a la posición *orto* con respecto a la amida como un singlete en 8.41 ppm con una integral de dos hidrógenos, y en 8.20 ppm se presentó el hidrógeno de la posición para como un doblete en 8.22 ppm, en 7.50-7.30 ppm se presentó un multiplete con una integral para siete hidrógenos correspondientes a los cinco de la benzilamina y dos de la benzofenona. Por otro lado, el compuesto **7a-e** fue caracterizado por IR se observan las señales para las vibraciones de los enlaces C-H aromáticos en 3030 cm^{-1} y los C-H alifáticos en 1925 cm^{-1} de la resina de Merrifield, se observa la aparición de una banda que aparece de los 3500 a los 3100 cm^{-1} para las señales del grupo amino N-H, y una señal ubicada en 2930 cm^{-1}

aumentan las señales C-H lo que resulta en una mayor abundancia en el espectro debido al crecimiento de la cadena alifática, lo que indicó que la funcionalización de la resina de Merrifiel.

Una vez caracterizados los compuestos **7a-e**. Se procedió a realizar las pruebas de remoción de Pb^{2+} de medios acuosos. Para ello, se preparó una solución de 50 ppm de plomo. Se colocaron de manera aditiva de 3.0 en 3.0 hasta 21 mg en viales que contenían 10 mL de la solución de Pb^{2+} y se dejaron en agitación por 6 h. En la figura 2, se muestran los compuestos que presentaron mejores resultados, para **7b** en los primeros tres equivalentes tuvo una media de remoción del 40% y conforme la masa aumentaba, disminuyó hasta un 30% manteniendo una tendencia constante. Para **7c** la capacidad de remoción obtuvo un valor medio máximo de 30% manteniéndose constante. Finalmente, **7d** desde los primeros tres y seis miligramos presentó un valor medio de 40% de remoción, sin embargo, al evaluar el sobrenadante de los superiores a los nueve miligramos se aprecia un aumento significativo del porcentaje de remoción ya que en el intervalo de los 9-18 mg el porcentaje de remoción se duplicó manteniéndose contante entre el 70 y el 80% del valor medio de remoción y cuando se agregaron 21 mg de resina **7d** el valor aumentó hasta un valor cercano al 95% de remoción.

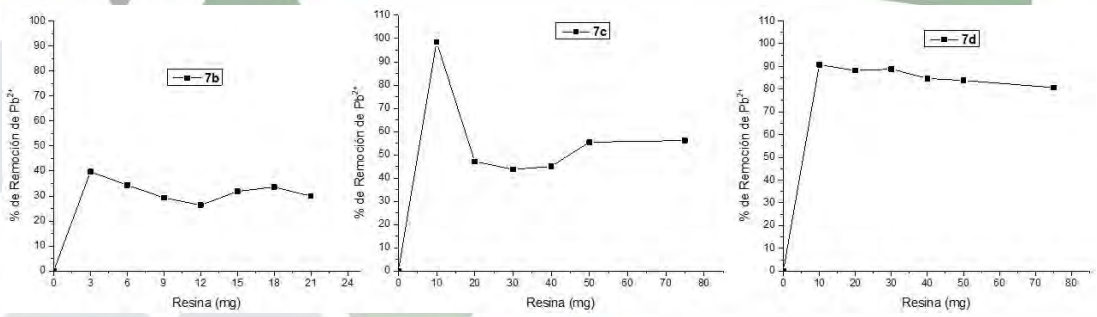


Figura 2. Remoción de Pb^{2+} con los compuestos **7b-d**.

Conclusiones

Los análisis de FT-IR y RMN-^{1}H, mostraron que la síntesis del monoanhídrido de la benzofenona **3** fue sintetizado exitosamente. Además, las señales del FT-IR indicaron que la funcionalización de la resina de Merrifield con las diaminas y posteriormente con el monoanhídrido se llevaron a cabo de manera exitosa. Finalmente, las resinas funcionalizadas con el monoanhídrido **7d** mostró el mejor porcentaje de remoción, obteniendo en las pruebas preliminares un 90% de remoción.

Referencias

Mireles, F.; Davila, J. I.; Pinedo, J. L.; Reyes, E.; Speakman, R. J.; Glascock, M. D. *Microchem. J.* **2012**, *103*, 158-164.

Martínez, M.; Ochoa, A.; Aguilar, M.; García, J.; Santacruz, H.; Miranda, V.; Pina, G. *Supramolecular Chemistry*, **2017**, *7*, 477-488.

Ochoa, A.; Estrada, J.; Martínez, M.; Landey, M.; Santacruz, H.; Gómez, L.; Alcántar, E.; Pina, G.; Montes, J.; Lavastida, V.; Ordoñez, M. *Sci. World J.* **2014**, 1-12.

Obtención de nanopartículas de plata utilizando Huitlacoche como agente reductor y estabilizante

Acuña-Avila, Pedro Estanislao*[(1)]; Jiménez -Rosales, Angélica [(1)*]; Cortés-Camargo, Stéfani[(1)]
(Give complete names of authors, marking with an asterisk the name of the corresponding author and underlining the name of the author who will present the paper
[(1)] *Universidad Tecnológica de Zinacantepec, Santa María del Monte Avenida Universidad Zinacantepec, Estado de México, México. Email: pedro.avila@utzin.edu.mx*

Abstract: El Huitlacoche se utilizó como un agente reductor y estabilizante para la preparación de nanopartículas de plata. Se evaluó el efecto de la cantidad de huitlacoche, el pH de la reacción y la radiación de la luz solar en el tamaño de nanopartícula obtenida, el plasmón de resonancia superficial, su estabilidad y morfología. Se encontró que el huitlacoche además de ser un agente reductor, es capaz de limitar el crecimiento de las nanopartículas y aumentar su estabilidad a pH de 11.

***Keywords*:** Huitlacoche, Ag NPs, agentes biorreductores

Introducción

Las nanopartículas de plata (Ag NPs) se han utilizado como agente antibacteriales, antifúngicos, antivirales, en aplicaciones médicas y como catalizadores para reacciones químicas. Las propiedades de las Ag NPs dependen de su tamaño, estructura cristalina, cambios superficiales y forma. Uno de los métodos más utilizados para la obtención de Ag NPs consiste en la reducción de algún precursor como AgNO3, esta reducción química es posible utilizando extractos de fuentes naturales que se consideran seguras, no tóxicas, baratas y amigables con el medio ambiente. Aunque se han probad una gran diversidad de extractos de plantas se debe asegurar que con el agente reductor utilizado se pueda controlar el tamaño, la forma o la estabilidad de las nanopartículas utilizadas. También, se pueden utilizar microorganismos como bacterias y hongos en un proceso denominado biorreducción, para lo que se necesita agregar un medio de cultivo que también participa en la reducción química del AgNO3. El huitlacoche contiene aminoácidos, ácidos grasos, vitaminas, compuestos fenólicos y biosurfactantes, que en conjunto tienen el potencial de reducir y estabilizar a las nanopartículas de plata. El objetivo del presente trabajo fue obtener y caracterizar Ag NPs utilizando huitlacoche como agente biorreductor.

Materiales y Métodos

El Huitlacoche se compró en un mercado local en Santa María del Monte, Zinacantepec. El Huitlacoche Se secó por 24 h a 50°C, se pulverizó y se tamizó antes de utilizarlo. Los extractos acuosos consistieron en colocar una cantidad conocida de huitlacoche en polvo en 50 mL de agua

destilada, agitar la mezcla por 10 minutos a temperatura ambiente y filtrar la mezcla, luego al extracto se le ajusta el pH con NaOH. Para obtener las nanopartículas se utilizaron 10 mL del extracto acuoso de huitlacoche y 10 mL de AgNO3 0.01 N.

Se obtuvieron espectros en modo de absorbancia con un barrido de 240 a 900 nm de longitud de onda con una celda de cuarzo de 0.2 cm (DR6000 espectrofotómetro, HACH). La celda de cuarzo se limpió constantemente con agua regia (0.2% HNO3) para impedir la interferencia entre las lecturas de las muestras. El tamaño de partícula se determine por dispersión dinámica de luz (Litesizer 500, Anton-Paar) con celda de polietileno a 658 nm con ángulo de medición automático.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el efecto de la luz solar en la reducción de AgNO3. Se obtuvo un primer plasmón de resonancia superficial después de 50 segundos de exposición a la luz solar, con el paso del tiempo ocurre un desplazamiento hacia el rojo. La absorción en la región de 400 a 480 nm está relacionada a la formación de NPs de Ag, el aumento en la absorbancia se relaciona con la cantidad de NPs mientras que el aumento en la longitud de onda se debe al aumento del tamaño de partículas. Además, la reacción en condiciones de oscuridad, y hasta después de 24 horas de reacción mostró un espectro con una señal máxima en 384 nm y una absorbancia de 0.159 relacionado con nanopartículas de menor tamaño y con menor abundancia. De esta manera se definió a la luz como un factor requerido para acelerar la producción de nanopartículas, y a la oscuridad para disminuir la velocidad de reacción. Por lo que se definió exactamente el tiempo de reacción en presencia de la luz solar y a la oscuridad para frenar la producción de nanopartículas.

Para estudiar el efecto del Huitlacoche se definiceron 4 condiciones de reacción, a pHs de 9 y 11, y con cantidades de 2 mg/mL y 18 mg/mL. Bajo las 4 condiciones se obtuvieron nanopartículas de plata, sin embargo se observaron diferencias en la estabilidad a través del tiempo. En la figura 2, se presenta la distribución del tamaño de partículas donde se observa que a pH 11_2 mg/mL se obtuvieron las partículas de mayor tamaño de 1232 nm, mientras que las nanopartículas a pH 9 fueron de menor tamaño alrededor de 121 nm y a pH 11_18 mg/mL se obtuvieron de un tamaño intermedio de 256 nm. Consideramos que los resultados son bastante interesantes porque el aumento en la cantidad de Huitlacoche en la reacción tuvieron un bajo impacto en el aumento en el tamaño de partícula y disminuye la aglomeración de las nanopartículas obtenidas. Los resultados por potencial zeta y por microscopía electrónica de barrido sustentan las evidencias observadas por las mediciones de DLS.

Conclusiones

Los extractos acuosos de Huitlacoche induce la reducción de AgNO3 para obtener nanopartículas de plata con tamaños que varían desde 100 hasta 2000 nm dependiendo las condiciones de la reacción.

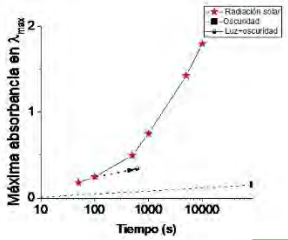


Figura 1. Aumento de la absorbancia en la longitud de onda máxima de nanopartículas obtenidas con Huitlacoche bajo condiciones de luz solar y oscuridad en el tiempo.

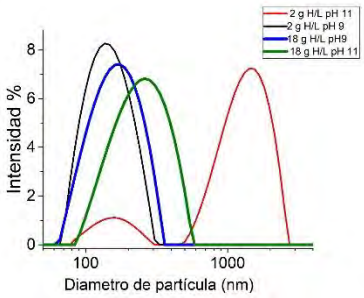


Figura 2. Diámetro de partícula bajo 4 condiciones de reacción

Referencias

1.- Eid, A. M., Fouda, A., Niedbała, G., Hassan, S. E. D., Salem, S. S., Abdo, A. M.,& Shaheen, T. I. *Antibio* **2020**. *9*(10), 641.

2.- Guilger-Casagrande, M., & Lima, R. D. *F bioengin biotech* **2019**, 7, 287

3.- Mortazavi-Derazkola, S., Ebrahimzadeh, M. A., Amiri, O., Goli, H. R., Rafiei, A., Kardan, M., & Salavati-Niasari, M. *J Alloy Compd* **2020**. 820, 153186.

4.- Sato-Berrú R., Redón R., Vázquez-Olmos A., Saniger J.M., *J Raman Spectrosc* **2008**, 376–380.

5.- Sharma, V., Kaushik, S., Pandit, P., Dhull, D., Yadav, J. P., & Kaushik, S. *Appl Microbiol Biot* **2019**, 103(2), 881-891.

CHIRAL BOWL-SHAPED COMPOUNDS BASED ON DIINDENOCORANNULENES

Navarrete-Gutiérrez, Angelica[(1)*]; Aguirre-Hernández, Aguirre[(1)]; Siegel, Jay S.[(2)]
[(1)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana, Tijuana, B.C., Mexico. Email: angelica.ngtz@gmail.com*
[(2)] *School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University. Tianjin, China*

Abstract: Corannulene **1** represent one third of C_{60} and is known for its bowl shape. Curvature and bowl depth are two characteristic features of molecular bowls. The curvature endows **1** with dynamic behavior: bowl inversion process. Bowl-shape inverts rapidly at r. t. (Fig. 1a). Corannulene and derivatives present interesting physical properties. Their curvature alters chemical properties such as dipole moment, ionization potential, and metal binding (Fig. 1b). Is an excellent starting material which opens up unique possibilities for molecular bowls in various organic materials applications.[1]

Keywords: buckybowl, corannulene, indenocorannulene, chiral

Introduction

The addition of 5-membered rings into corannulene **1** results in the formation of indenocorannulenes (IC). The indenocorannulene family comprises seven members **2–8** (Fig.1c). Across the series, increasing the number of indenoannelations correlates with deeper bowl depths and larger bowl-to-bowl inversion barriers.[2] For the simplest mono-IC **2** the dynamic behavior changes drastically. Barriers of some monosubstituted IC's were experimentally determined (116-119 kJ/mol) which imply inversion half-lives on the order of weeks in solution at r. t. Recently, the barrier for a derivative of **4** was predicted over 160 kJ/mol.[3] Based on substitution patterns the development of new chiral IC's derivatives is possible. All data indicate that the enantiomers would be configurationally stable for hours at r. t. Therefore, chiral derivatives can be resolved and studied in enantiopure form.

An structure which has shown interesting physical and supramolecular properties is the **4**. There is already the promise of a general tendency toward a bowl-in-bowl assembly, giving a great focus as a synthetic target for design of supramolecular materials. The addition of heteroaromatic rings provides suitable structures with potential application for molecular recognition in biological systems. The present work addresses to synthesize para-di-IC **4** derivatives with heteroaromatic rings as potential materials for molecular recognition and the study of their chiroptical, and supramolecular properties.

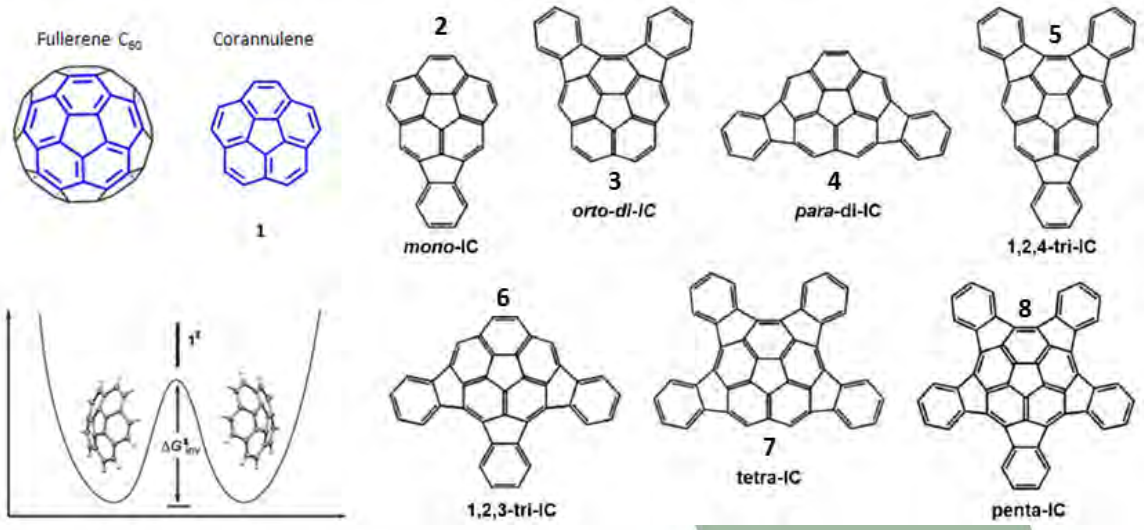


Figure 1. a) Corannulene 1 ($C_{10}H_{10}$); b) Energy diagram and $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$ of the bowl inversion process of corannulenes; c) Family of indenocorannulenes **2–8**.

Results and discussion

The synthesis of buckybowls under mild synthetic conditions (in solution phase) became an important goal for facilitating the expansion of corannulene-based research. Fortunately, halogenated corannulenes are accessible from metal-catalyzed/mediated reactions and provide efficient methods in mild conditions for C–C bond formation (or ring closure) and enrich buckybowl chemistry (Fig. 2).[4]

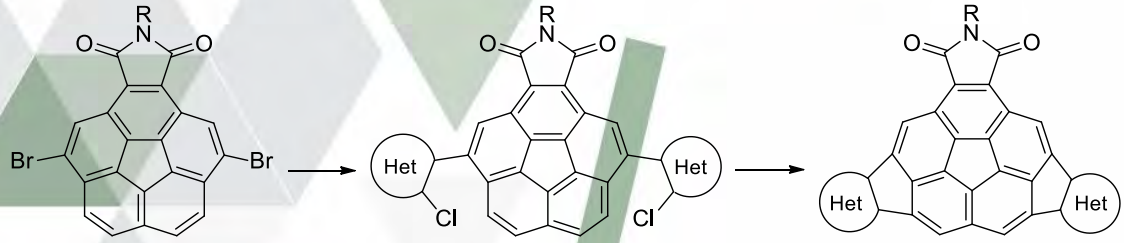


Figure 2. Reagents and conditions: (a) 2-chlorophenylboronic acid, $Pd(PPh_3)_4$, Na_2CO_3, toluene/EtOH/H_2O, (b) $Pd(PCy_3)_2Cl_2$, DBU, DMA.

Materials and methods

The conventional solution-phase synthesis needs a special synthesis strategy to accommodate the additional strain energy of the bowl molecules; therefore, overcoming lengthy synthetic steps and low overall yields have been long-standing challenges.[5] Mild synthetic conditions on kilogram

quantities became an important progress; especially great advances have been made in the synthesis of higher order bowl-shaped compounds such as indenocuranulennes.[6] Suzuki coupling of halo-heteroaromatic boronic derivatives with intermediate 1,6-dibromocorannulene (seven steps) provides access to 2-chlorophenyl-corannulenes. Then, Suzuki coupling under palladium-catalyzed intramolecular arylation conditions produced para-diindenocorannules.

Conclusions

Recent crystallographic studies of para-di-IC displays polar columns bowl-in-bowl in crystal packing promising electronic and photophysics properties similar to higher order indenocoarnnulenes. For other hand, predicted high bowl-to-bowl inversion barrier and the development of chiral buckybowls with persistent stereochemistry on the laboratory time scale, open new avenues for the design and synthesis of new chiral curved aromatic materials with various applications. In particular, the propensity of para-diindenocorannulenos functionalized for molecular recognition and possibles interactions of heterocycles bodes well for the expansion of corannulene-based research replacing classical chiral scaffolds.

References

1. Rabideau, P. W.; Sygula, A. *Acc. Chem. Res*. **1996**, *29*, 235-242; Scott, L. T.; Wu Y.-T.; Siegel J. S. *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 4843-4867; Petrukhina, M. A.; Andreini, K. W.; Mack, J.; Scott, L. T. *J. Org. Chem*. **2005**, *70*, 5713-5716; Seiders, T. J.; Baldridge, K. K.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7439-7440.
2. Baldridge, K. K.; Siegel, J. S. *Theor. Chem. Acc*. **1997**, *97*, 67-71; Seiders, T. J.; Baldridge, K. K.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc*. **2001**, *123*, 517-525.
3. Wu, Y.-T.; Hayama, T.; Baldrige, K. K.; Linden, A.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 6870-6884; Wang, Y.; Allemann, O.; Balaban, T. S.; Vanthuyne, N.; Linden, A.; Baldridge, K. K.; Siegel, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57,* 6470-6474; Liu,S.; Roch, L. M.; Allemann, O.; Xu, J.; Vanthuyne, N.; Baldridge, K. K.; Siegel, J. S. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3979-3986.
4. Steinberg, B. D.; Jackson, E. A.; Filatov, A. S.; Wakamiya, A.; Petrukhina, M.A.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10537-10545.
5. Seiders, T. J.; Elliott, E. L.; Grube, G. H.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 7804-7813; Sygula, A.; Xu, G.; Marcinow, Z.; Rabideau, P. W. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3637-3644; Wu, Y. T.; Bandera, D.; Maag, R.; Linden, A.; Baldridge, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 10729-10739.
6. Butterfield, A. M.; Gilomen, B.; Siegel, J. S. *Org. Process Res. Dev*. **2012**, *16*, 664-676; Jackson, E. A.; Steinberg, B. D.; Bancu, M.; Wakamiya, A.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 484-485.

EVALUACIÓN DE PARÁMETROS BIOQUÍMICOS Y HEMATOLÓGICOS EN RATAS MACHO CON EXPOSICIÓN AGUDA A HERBICIDAS COMERCIALES

Conde-Maldonado, Vanessa [1,2]; Morales-Juárez, Cinthia [1,2]; García-Nieto, Edelmira [1]; Juárez-Santacruz, Libertad [1]; Luis, Enoch [3,4]; Anaya-Hernández, Arely [1]*

[1]*Centro de Investigación en Genética y Ambiente, Universidad Autónoma de Tlaxcala. Email: *arely.anayahernandez@uatx.mx*

[2]*Maestría en Ciencias en Sistemas del Ambiente, Universidad Autónoma de Tlaxcala*

[3]*Cátedras CONACYT - Instituto de Fisiología Celular, Universidad Nacional Autónoma de México*

[4]*Laboratorio Nacional de Canalopatías, Instituto de Fisiología Celular, Universidad Nacional Autónoma de México*

Resumen: En este trabajo se evaluó el efecto de la exposición aguda a los herbicidas comerciales Paraquat y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) sobre el metabolismo de carbohidratos, lípidos y proteínas, y la función hematológica de la rata macho. Un total de 18 ratas se dividió igualmente en tres grupos: control, expuestos a Paraquat (10 mg/kg) y expuestos a 2,4-D (100 mg/kg). La exposición aguda a Paraquat incrementó los niveles séricos de glucosa y creatinina, mientras que la exposición a 2,4-D incrementó los niveles séricos de glucosa, triglicéridos, y disminuyó los de urea y nitrógeno ureico. En cuanto a los pesos de los órganos, la exposición a Paraquat disaminuyó el peso de los riñones y del bazo; mientras que la exposición a 2,4-D únicamente disminuyó el peso del riñón derecho. El herbicida Paraquat es el más tóxico a nivel orgánico.

Palabras clave: Paraquat, 2,4-D, parámetros bioquímicos, toxicidad a herbicidas

Introducción

Los herbicidas son compuestos químicos que se utilizan principalmente en la agricultura para eliminar o controlar las hierbas no deseadas o malezas. Aunque los herbicidas han beneficiado en gran medida la vida humana mediante la mejora de los productos agrícolas su uso extensivo, a su vez, ha dañado la salud humana debido a las exposiciones ocupacionales o ambientales[1]. Se ha descrito que la exposición crónica a diversos herbicidas causa un daño extenso a las mitocondrias de las células a través de la producción de radicales libres y estrés oxidativo, lo que resulta en la interrupción de importantes procesos bioquímicos, muerte celular y falla multiorgánica[2,3]; sin embargo, se desconoce si la exposición aguda a Paraquat y al ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D; herbicidas más usados en México) puede generar efectos adversos en la fisiología renal y metabólica. Por lo que en este trabajo se evaluó el efecto de la exposición aguda a los herbicidas comerciales Paraquat y 2,4-D sobre los parámetros hematológicos y bioquímicos en la rata macho a fin de dilucidar un poco sobre la afectación en la función renal, hepática y hematológica.

Materiales y métodos

Se utilizaron 18 ratas macho de 2 meses de edad de la cepa Wistar, aclimatadas (12 h/12 h de luz y oscuridad, a 22 ± 2 ˚C), alojadas en cajas de acrílico colectivas, con alimento (Purina rat chow) y agua *ad libitum*. Después de un mes de aclimatación, se asignaron aleatoriamente en tres grupos experimentales: control (CNT; n= 6), Paraquat (PQT; n= 6) y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D n=6). Se utilizaron los pesticidas comerciales LUCAQUAT (Paraquat 25%) y Desmonte (2,4-D 41%) diluidos en solución salina para una dosis final de 10 y 100 mg/kg de peso corporal, respectivamente (100 µL volumen final); la administración se realizó vía intraperitoneal (*i.p*.) cada tercer día durante una semana. Después de terminado el tratamiento, las ratas se pesaron y se eutanizaron con sobredosis de pentobarbital sódico (50 mg/kg, *i.p*), se extrajeron los órganos (riñones, hígado y bazo) y se pesaron; se extrajo sangre en un tubo con EDTA (para biometría hemática) y en un microtubo de 1.5 mililitros sin anticoagulante (para química sanguínea). Se cuantificaron los niveles de glucosa, urea, colesterol total, triglicéridos, ácido úrico, nitrógeno ureico y creatinina. También se cuantificaron los parámetros hematológicos (conteo eritrocitario, hemoglobina, hematocrito, volumen corpuscular medio (MCV), hemoglobina corpuscular media (MCH), concentración de hemoglobina corpuscular media (MCHC) y el análisis de distribución de glóbulos rojos (RDW-ST). Todos los procedimientos se realizaron de acuerdo con la Norma Mexicana de producción, cuidado y uso de animales de laboratorio (NOM-062-ZOO-1999), bajo la aprobación y supervisión del Comité de Ética de la Universidad Autónoma de Tlaxcala. Se utilizó el programa GraphPad Prism 5 para el análisis estadístico de los datos mediante una prueba de normalidad (Kolmogorov-Smirnov), y se comparó los parámetros de cada grupo expuesto contra el grupo control utilizando una t de Student o U de Mann-Whitney (no es de interés comparar entre herbicidas).

Resultados

Parámetros bioquímicos. Los animales del grupo CNT presentaron las siguientes concentraciones séricas promedio: glucosa (61.0 ± 22.0 mg/dL), colesterol total (46.2 ± 5.3 mg/dL), triglicéridos (44.0 ± 12.6 mg/dL), creatinina (0.4 ± 0.08), ácido úrico (3.0 ± 0.3 mg/dL), urea (40.4 ± 3.4 mg/dL), y nitrógeno ureico (18.9 ± 1.6 mg/dL). Los animales con exposición aguda a PQT presentaron concentraciones séricas mayores de glucosa (169.7 ± 28.3 mg/dL, p = 0.042) y creatinina (0.63 ± 0.04 mg/dL, p = 0.048); y concentraciones séricas similares de colesterol total, triglicéridos, ácido úrico, urea y nitrógeno ureico. Los animales expuestos al 2,4-D presentaron niveles séricos mayores de glucosa (190.8 ± 31.3 mg/dL, p = 0.026), y triglicéridos (85.75 ± 10.6

mg/dL, $p \leq 0.05$); concentraciones séricas menores de urea (30.4 ± 2.4 mg/dL; $p = 0.04$) y nitrógeno ureico (14.22 ± 1.1; $p = 0.042$); y concentraciones séricas similares de colesterol total, creatinina y ácido úrico.

Parámetros hematológicos. La exposición aguda a PQT y a 2,4-D no alteró ningún parámetro de la serie roja. En la serie blanca únicamente se encontró un incremento en el porcentaje de basófilos por exposición a PQT, y en el conteo leucocitario en el grupo expuesto a 2,4-D (Tabla 1).

Peso de órganos. Los animales del grupo CNT presentan los siguientes pesos promedios: hígado (11.15 ± 0.90 g), riñón izquierdo (1.19 ± 0.05 g), riñón derecho (1.22 ± 0.04 g) y bazo (1.21 ± 0.30 g). Los animales expuestos a PQT presentaron pesos menores de riñón izquierdo (0.91 ± 0.06; $p = 0.004$) y derecho (0.94 ± 0.04 g; $p = 0.0002$) y del bazo (0.67 ± 0.04 g; $p \leq 0.05$); los animales expuestos a 2,4-D presentaron un peso menor del riñón derecho (1.05 ± 0.05 g; $p = 0.027$), sin alterar el peso del bazo y del hígado.

Tabla 1. Parámetros eritrocitarios, linfocitarios y plaquetas. Comparación de valores promedio de los parámetros de la serie roja (tabla izquierda), blanca y plaquetas (tabla derecha) de los animales del grupo Control (CNT), y expuestos a Paraquat (PQT) y a 2,4-D.

Parámetro	Unidades	CNT	PQT	2,4-D
Eritrocitos	10^6/uL	7.19 ± 0.5	8.27 ± 0.4	7.17 ± 0.6
Hemoglobina	g/dL	15.83 ± 1.1	17.33 ± 0.6	15.23 ± 0.4
Hematocrito	%	47.07 ± 2.7	51.98 ± 2.7	45.32 ± 2.9
MCV	fL	66.05 ± 1.8	62.82 ± 0.8	63.52 ± 0.8
MCH	pg	22.83 ± 3.1	20.40 ± 0.3	20.15 ± 0.6
MCHC	g/dL	34.12 ± 3.6	32.52 ± 0.7	31.72 ± 0.9
RDW-ST	fL	36.70 ± 3.3	32.70 ± 0.6	32.88 ± 1.3

Parámetro	Unidades	CNT	PQT	2,4-D
Leucocitos	10^3/uL	4.12 ± 0.6	4.55 ± 0.7	6.65 ± 1.0 *
Linfocitos	%	67.77 ± 3.7	66.40 ± 5.3	70.55 ± 5.0
Neutrófilos	%	28.70 ± 2.7	29.58 ± 5.7	26.00 ± 5.1
Monocitos	%	7.03 ± 1.3	9.45 ± 1.8	6.83 ± 0.4
Eosinófilos	%	1.20 ± 0.3	2.47 ± 1.2	1.33 ± 0.5
Basófilos	%	1.33 ± 0.3	2.55 ± 0.2 *	1.53 ± 0.2
Plaquetas	10^3/uL	703.2 ± 37.1	703.0 ± 121.5	878.2 ± 73.3 #

Conclusiones

La exposición aguda a PQT afecta principalmente el metabolismo de carbohidratos, mientras que la exposición a 2,4-D afecta el metabolismo de carbohidratos, lípidos y proteínas. Ambos herbicidas provocan toxicidad orgánica reflejada en la alteración de los parámetros bioquímicos y hematológicos, así como en el peso de los órganos.

Referencias

1. Damalas, C.; Eleftherohorinos, I. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2011**, *8*,1402-1419
2. Marashi, S.; Hosseini, S.; Hosseinzadeh, M.; Qadir, M.; Khodaei, F. *J. Biochem. Mol. Toxicol*.**2019**, *33*, E22370.
3. De Oliveira, R.; Gomes, D.; Fernandes, G.; Nobrega, S.; Rampazzo, G.; Alborghetti, G.; Cruz, A.; de Almeida, M.; de Oliveira, L.; Lopes, F. *Environ Sci Pollut Res Int*. **2021**, 28:3078-3087.

DEVELOPMENT OF A SOLID PHASE LIBRARY FOR THE STUDY OF CONFINEMENT OF HIGH SOLUBILITY NANOPARTICLES; AN ALTERNATIVE TO REDUCE THE FUTURE ECOLOGICAL IMPACT

Díaz-Cruz, César [(1)], *Ignacio A., Rivero* [(1)]*
[1]*Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana, Apartado Postal 22414. Tijuana, B. C., México. Email: cesar.diazc@tectijuana.edu.mx*

Abstract In this work, a system capable of removing and storing nanoparticles (Au) in solution was developed, using resins modified (RM) by different linking groups (LG). Also, the catalytic properties of RM-LG-Au were evaluated, carrying out the reduction of 3,5-dinitro salicylic acid. The synthesis of the RM was performed using the solid-phase organic synthesis (SPOS) technique. The synthesized resins were interacted with AuNPs solutions (previously synthesized by microwaves) to evaluate their retention capacity, the techniques of visible ultraviolet microscopy (UV-Vis), and inductive coupling plasma-optical emission spectrometry were used (ICP-OES). Finally, the visible ultraviolet microscopy (UV-Vis) technique will be used to evaluate the catalytic properties of synthesized resins. It was determined which ROM-LG presented the greatest capacity to remove and complex the Au nanoparticles. As well as the system that presented the highest catalytic capacity. ***Keywords*:** Solid-phase, nanomaterials, remotion, catalysis.

Introduction

The Solid Phase Organic Solid is a technique that focuses on the use of a polymeric resin, which is based on the use of a functionalized solid support, to which a substrate is covalently bound, finally, different chemical modifications until reaching the desired product.[1] Once the sequence of reactions in the support is completed, the product can be released from the resin without destroying the synthesized compound.[2] The shape and size of the support allows its easy recovery for reuse, by simple filtration and decant.[3]

The polymeric matrices have been widely used as solid supports in numerous metallic nanoparticles due to their morphology, dimensions, mechanical properties, hydrophobic and hydrophilic balance, manufacturing methods, etc.[4] Polystyrene has the advantage of supporting gold nanoparticles of various sizes, diversity of functional groups as well as chemical stability and is easy to handle and recover using simple filtration.[5]

Results and discussion

The results of the removal show that R-Trisamine-MUA has better efficiency for 60 min (Figure 1), compared to the other resins. It should be noted that although R-Trisamine-MUA performs the removal faster it is more efficient (97.7 %) than R-Trisamine (88.5%).

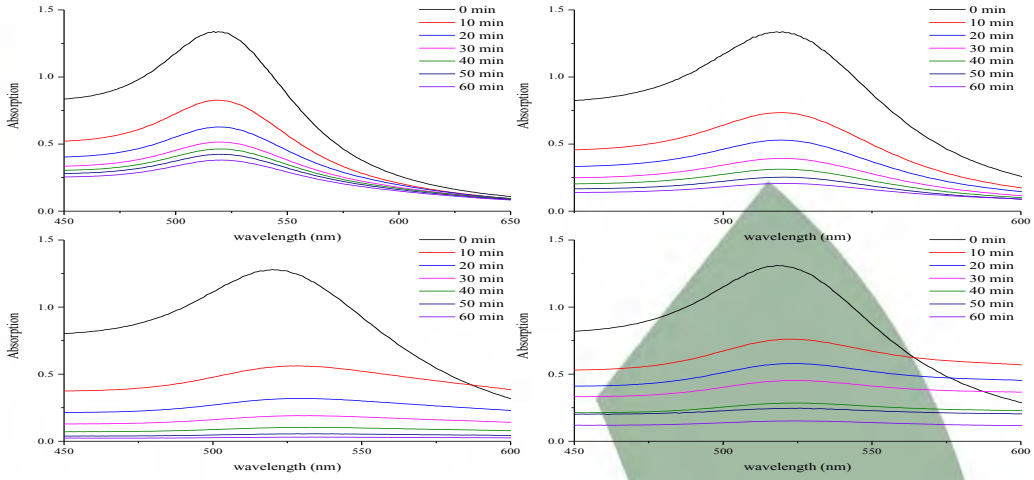


Figure 1. UV-Vis spectra for gold nanoparticles that interact with R-Trisamine (A), Cysteine (B), AMP (C), and MUA (D).

The reaction kinetics was studied by UV-Vis. As can be seen, the spectra show a characteristic signal at 369 nm for 3,5-dinitro salicylic acid, as this band decreases and a new one appears at 339 nm, which shows the reduction of the nitro group in amino. However, a greater decrease in the band at 369 nm can be observed when the catalyst (R-Tris-AuNPs) is used. However, when the catalyst is not used, the appearance of the band at 369 nm is not observed, as well as the band at 369 nm, its decrease is insignificant.

Furthermore, taking the absorbance at 369 nm, the reactions were determined to follow first-order kinetics. On the other hand, the rate constants were obtained for each of the reactions (Table 2).

Table 3. Rate constants for catalytic reactions

Resin	catalyst	$K\ (s^{-1})$
	without	$2.2\ x10^{-3}$
R-Trisamine	R-Trisamine-Au	$44.3\ x10^{-3}$
R-Trisamine-AMP	R-Trisamine-AMP-Au	$56.1\ x10^{-3}$
R-Trisamine-MUA	R-Trisamine-MUA-Au	$60.5\ x10^{-3}$
R-Trisamine-Cysteine	R-Trisamine-Cysteine-Au	$61.9\ x10^{-3}$

Materials and methods

The functionalization of R-Trisamine: The reaction was carried, with 4 mmol of the corresponding compound (AMP, Cysteine, and AMU) in 5 mL of DMF were added for 10 min, then HOBt (0.540 g, 4 mmol) was added leaving them to react for 15 min. On the other hand, DIC (0.504 g, 4 mmol)

and DIEA (0.516 g, 4 mmol) were added and allowed to stir for 5 min. The two solutions are then mixed and added to the R-Trisamine, adding a small amount of DMAP, the reaction is left under mechanical stirring for 1 hour.

Evaluation of modified Trisamine resins with colloidal gold solutions: The Trisamine resin was modified (300 mg, 0.24 mmol), adding (20 mL) in the AuNPs solution prepared freshly. The AuNPs recovery, was monitored for spectroscopy UV-vis for its discussion The Trisamine resin modify (300 mg, 0.24 mmol), was adding (20 mL) in the AuNPs solution prepared freshly. The AuNPs recovery was monitored for spectroscopy UV-vis for discussion.

Catalytic reduction of 3-5 dinitro salicylic acid**:** The experiment was carried out by mixing water (2.27 mL) with 3.5 dinitro salicylic acid (10^{-2} M), finally, a fresh solution of sodium borohydride (10^{-1} M) was added. After mixing the solution, the Trisamine Resin coupled with AuNPs (5 mg) was added. The reaction was analyzed by UV-Vis, the spectra were collected every 10 min for 60 min, in a range of 200-500 nm.

Conclusions

The resins synthesized with Trisamine and the different linking groups such as Cys, AMP, and MUA proved to be an efficient system for the removal and storage of AuNPs. The catalytic reactions showed first-order kinetics, as well as a large increase in the reaction speed, which was mainly attributed to the surface area of the nanoparticles, as well as the availability they present when coupled with the different resins.

References

1.Rivero, I. A., *ciencia* **2005,** *56*, 59-64.
2.Hurevich, M.; Kandasamy, J.; Ponnappa, B. M.; Collot, M.; Kopetzki, D.; McQuade, D. T.; Seeberger, P. H., Continuous Photochemical Cleavage of Linkers for Solid-Phase Synthesis. *Org. Lett.* **2014,** *16*, 1794-1797.
3.Liguori, F.; Moreno-Marrodan, C.; Barbaro, P., Metal nanoparticles immobilized on ion-exchange resins: A versatile and effective catalyst platform for sustainable chemistry. *Chinese Journal of Catalysis* **2015,** *36* (8), 1157-1169.
4.Souza, J. F. d.; Silva, G. T. d.; Fajardo, A. R., Chitosan-based film supported copper nanoparticles: 1 A potential and 2 reusable catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds. *Carbohydr. Polym.* **2017,** *161*, 187-196.
5.Hong, J. E.; Jung, Y.; Park, Y.; Par, Y., Highly Selective Synthesis of Hydrazoarenes from Nitroarenes via Polystyrene-Supported Au-Nanoparticle-Catalyzed Reduction: Application to Azoarenes, Aminoarenes, and 4,4′-Diaminobiaryls. *ACS Omega* **2020,** *5*, 7576-7583.

Cu (II) METAL-ORGANIC FRAMEWORK BASED ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR THE QUANTITATIVE DETECTION OF METHANOL IN AQUEOUS MEDIA

Cruz-Navarro, Jesús Antonio [(1)]; Alvarez-Romero, Giaan Arturo [(1)*]; Mendoza Huizar, Luis Humberto [(1)]; Salazar-Pereda, Veronica [(1)]; Cobos-Murcia, J.Angel [(1)]

[(1)] *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. C.P 42184. Mineral de la Reforma. Hidalgo. México.*

Corresponding autor: giaan@uaeh.edu.mx

Abstract: In this work, a novel electrochemical sensor based on Cu(II) Metal-Organic Framework for methanol sensing is presented. The Cu-BTC MOF was synthesized at room temperature, and the obtained crystals were characterized by XRD, SEM and EDX. The Cu-BTC was incorporated in carbon paste electrodes for determinate the electrocatalytic activity in the absence and the presence of methanol. The electrodes were characterized by cyclic voltammety (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). The analysis of methanol with the modified electrode presented a LOD, LOQ and sensitivity 0,0511 mM, 0,1549 mM and 63.25 ± 0.41 μA mM^{-1}.

***Keywords*:** Metal-Organic Framework, electrochemical sensors, carbon paste electrodes, electrocatalysis, chemical electroanalysis

Introduction (Times New Roman, 11 font size, bold)

At present, electroanalytical techniques employing sensors are gaining popularity as new methods for alcohol quantitative analysis in beverages and fuels. Diverse proposals of methanol electrochemical sensors containing enzymes[1–4] display interesting and promising results; however, the use of enzymes and co-substrates limit their practical applications. As a consequence, there is extensive research about the electrochemistry and application of materials elaborated from transition metals such as alloys, metallic nanoparticles, coordination complexes, and ultimately, Metal-Organic Frameworks (MOFs). MOFs are metal-coordinated materials elaborated with metal nodes and organic ligands[5]. The presence of metallic centers with redox-active properties, specific pore size and an elevated surface area makes them attractive materials for several electrochemical applications, however, their applicability on methanol electro-oxidation and methanol sensing is recent and is in a constantly growing. MOFs have been reported for their use as electrochemical sensors for biomolecules[6] and other interesting analytes. Since the electro-oxidation mechanism is similar for diverse organic molecules; this technology has the same behaviour in presence of methanol and can be used in detecting low methanol concentrations in aqueous media or detecting methanol in ethanol. In this work, a Cu(II)-BTC MOF modified carbon paste electrode is presented as a novel methanol sensor. The obtained electrode has the capability of detecting methanol even in the presence of ethanol.

Results and discussion

The redox behaviour of Cu-BTC/CPE electrode was evaluated by cyclic voltammetry (CV) in the absence/presence of 0.5 mM MeOH in 0.1 M NaOH (figure 1a). The Cu-BTC/CPE displayed an anodic peak at a potential of 1.43 V in the absence of methanol, that was assigned to the formation of highly oxidative Cu(III) species. The anodic current intensity of the peak increased in the

presence of 0.5 mM MeOH and presented a shift to a more positive potential values, indicating the electrocatalytic oxidation of MeOH occurred on the electrode's surface. In the presence of various methanol concentrations (0.05-0.6 mM) it was observed a shift in the anodic potential and a strong linear increase of the anodic current intensity in function of methanol concentration. Based on these results, several solutions of methanol (0.05-0.4 mM) at 10% (v/v) EtOH in NaOH 0.1 M were used to evaluate the effect of the methanol concentration in a solution with a specific ethanol concentration (like alcoholic beverages).

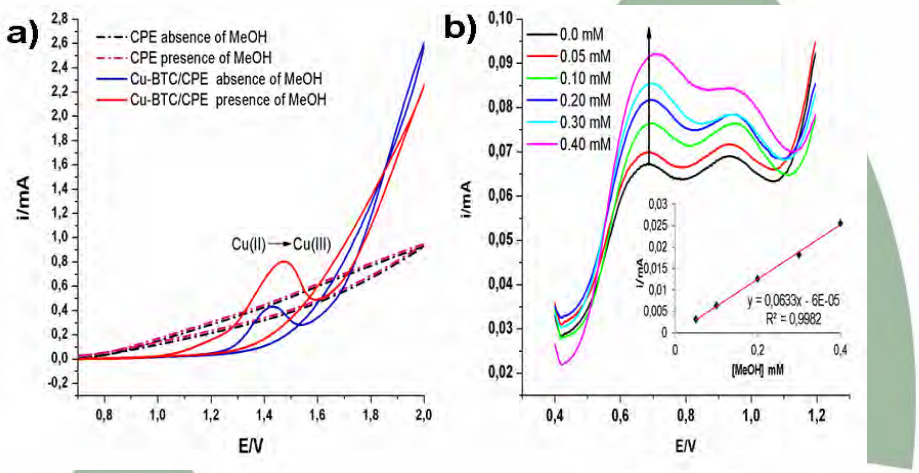


Figure 1: a) cyclic voltammograms of unmodified (CPE) and modified (Cu-BTC) electrodes in the presence of 0.5 mM MeOH (NaOH 0.1 M, 50 mVs^{-1}). b) Differential pulse voltammograms of Cu-BTC/CPE in the presence of diverse methanol concentrations in ethanol 10% v/v

As show in figure 1b, it was observed that the anodic peak current at 0.65V increases proportionally from a concentration of 0.05 mM to a 0.40mM MeOH. This behaviour demonstrates the viability of the electrode to detect MeOH in alcoholic mixtures. The limit of detection (n=3), limit of quantification and sensitivity of the electrode were 0,0511 mM, 0,1549 mM y 63.25 ± 0.41 µA mM^{-1} respectively and a correlation coefficient of R^2 = 0.9984. To assess the feasibility of the Cu.BTC@CPE in practical applications, the fabricated electrode was employed to detect methanol content in two mexican alcoholic beverages: commercial aguardiente (cane liquour) and artisanal mezcal. The two samples of beverages were diluted with 0.1 M NaOH and analysed by the proposed DPV technique using the standard addition method to remove matrix effects.

Table 1: Results obtained with DPV and GC, and their statistical comparison

Real sample	mg MeOH/mL EtOH DPV	mg MeOH/mL EtOH GC	Experimental *t* value	$t_{\alpha/2}$
Aguardiente	0.03104 ± 0.003	0.03270 ± 0.002	0.4672	2.7764
Mezcal	4.83707 ± 0.042	5.18141 ± 0.692	0.6241	2.7764

Table 1 shows the *t*-test (CL = 95%, n =3) comparison of the results obtained by DPV and gas chromatography (GC). The statistical analysis displayed experimental *t*-values lower than the critical *t*. Therefore, there is no significant difference between the DPV method using the Cu-BTC(15%)@CPE sensor and the gas chromatography method. According to the official mexican normative for alcoholic drinks elaboration (NOM-142-SSA1/SCFI-2014), distilled beverages must contain less of 3 mg of methanol per each millilitre of ethanol in the beverage. Based on the obtained results, the methanol content in the mezcal overpasses the limit established by local authorities.

Materials and methods

Cu-BTC MOF was synthesized via mild conditions according to the reported procedure [4] and was characterized by XRD, SEM and EDX. All Electrochemical experiments were performed on an Autolab PGSTAT302N potentiostat using a conventional three-electrodes cell with a graphite rod (diameter: 6mm) as auxiliary electrode, an Ag/AgCl (saturated KCl) electrode as reference electrode, and a Cu-BTC modified CPE as a working electrode.

Conclusions

The fabrication and evaluation of a sensor based on Cu-BTC/CPE is described for the analysis of methanol in ethanolic matrix. The Cu-BTC MOF in the electrode showed electrocatalytic activity to methanol in alkaline media via Cu(III) oxidation. The optimization of the medium, MOF proportion and the DPV parameters aided to obtain of an efficient sensor for the electrochemical determination of methanol in ethanol, presenting excellent analytical parameters. The proposed sensor is reliable as gas chromatography, and presents a good linearity in the methanol concentration range of 0,05-0.4 mM in ethanol, a limit of detection of 0,0511 mM, limit of quantification of 0,1549 mM and an extraordinary sensitivity of 63.25 ± 0.41 μA mM^{-1}, these analytical parameters are similar to those obtained with noble metals and biosensors.

References

1. Liu, Q.; Kirchhoff, J. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 125–131.
2. Wen, G.; Wen, X.; Shuang, S. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *214*, 586-591
3. Hasunuma, T; Kobayashi, A. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1500–1506.
4. Bilgi, M.; Ayranci, E. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *823*, 588–592.
5. Kalmutzki, N.; Yaghi, O.M. *Sci. Adv*. **2018***, 4,* 9180-9186.
6. Liu, L.; Zhou, Y.; Liu, S.; Xu, M. *ChemElectroChem.* **2018**, *5*, 6–19.

New Cu^{2+} and Hg^{2+} ion sensors

Solis-Santos, Melchor[(1)]; Ordóñez-Palacios, José Mario[(1)*]; Ochoa-Terán, Adrián[(2)*]

[(1)] *Centro de Investigaciones Químicas–IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

[(2)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Tijuana, B.C., México*

Abstract: A library of isoindolines, isoindolin-1-ones and phthalimides were synthesized in regular to excellent yields through a practical and cheap synthesis route and in few reaction steps. The synthesized molecules provided excellent luminescent properties, obtaining their absorption and emission spectra, getting obtained the quantum yield of the compounds, and excellent results even though they are small molecules were found. Finally, their possible use as cation recognizers was studied, obtaining excellent results because they have a high selectivity for Cu^{2+} and Hg^{2+}.

Keywords: *Isoindolines, Isoindolin-1-ones, Phthalimides, Luminescent, Ions*

Introduction

Isoindolines, isoindolin-1-ones and phthalimides are a class of compounds that have been extensively studied for their pharmacological properties, as they have been found to act as antiviral, antihyperplastic, antipsychotic, antibacterial, antihypertensive, antiulcer, and vasodilator agents.[1] Innovation in medicinal chemistry and in the pharmaceutical industry has promoted great advances in the detection and therapies of various diseases, whether infectious, metabolic or oncological, thus improving the quality of life of the population around the world; However, despite the advances, it is necessary to search for new molecules with more efficient and ecological activity in both their development and activity.[2]

Results and discussion

A library of isoindolines, isoindolin-1-ones and phthalimides were synthesized in regular to excellent yields through a practical and cheap synthesis route and in few reaction steps (Figure 1).[3]

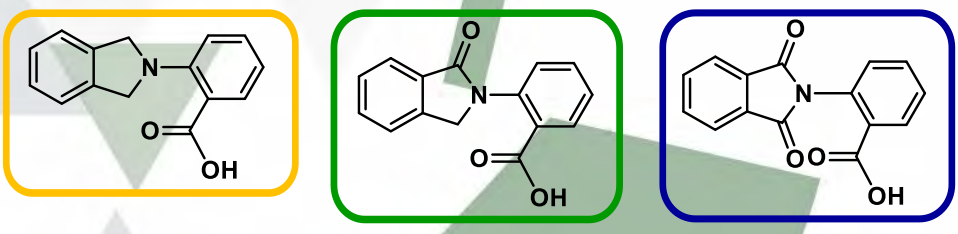


Figure 2. isoindolines, isoindolin-1-ones and phthalimides.

The optical properties of electronic absorption and fluorescence emission were studied for isoindoline, isoindolin-1-one and phthalimide, observing quite good results for isoindolines and isoindolin-1-ones, while for phthalimides they are not so favored by the little electronic availability in the system. With these good results, the study of the interaction of these molecules with different metal^{2+} ions was carried out, showing changes in the absorption and emission bands of isoindolin-1-one in the presence of the different ions, it is mainly observed that in the presence of the Cu^{2+} ion it showed a change from colorless to yellow (Figure 2).

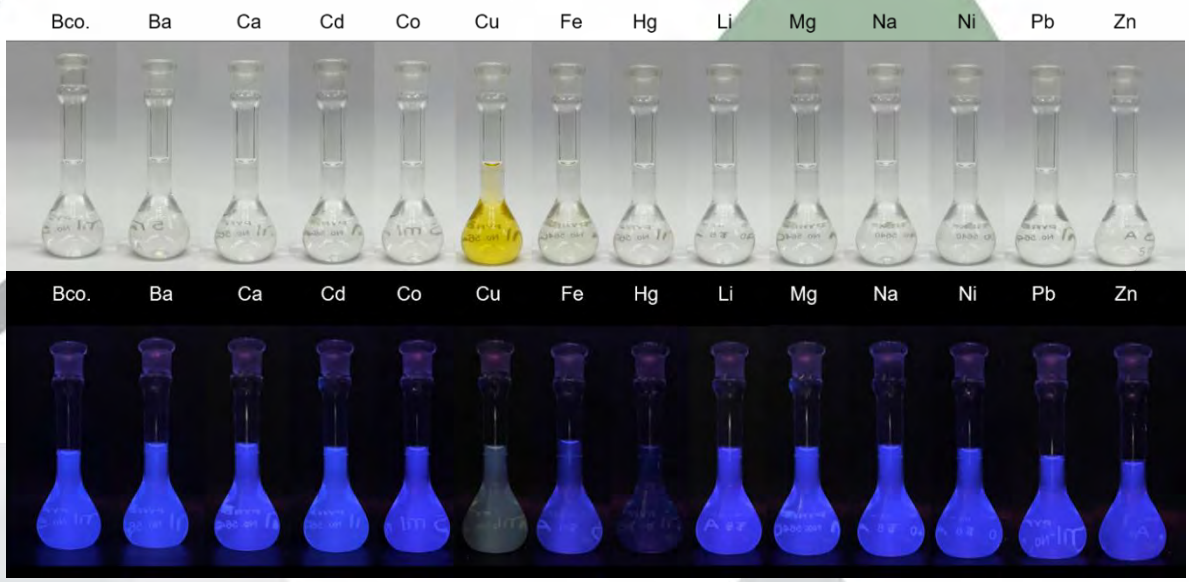


Figure 2. Solutions of isoindolines, isoindolin-1-ones and phthalimides in CH_3CN with diferent metal ions.

The metal ligand ratio of the complexes formed is presented in Table 1, in this it is clearly observed when comparing all the compounds, that isoindolin-1-one has a fairly high sensitivity for the Cu^{2+} ion.

Tabla 1. Metal-ligand relationship of isoindolin-1-one

Compuesto	Metal	Relación [M]/[L]
Isoindolin-1-ona	Hg (II)	2:1
Isoindolin-1-ona	Cu (II)	1:2

Materials and methods

The study of cationic recognition was carried out through titrations with different cations evaluating the changes in the spectroscopic properties of the molecules under study by UV-visible and fluorescence spectroscopy. Solutions were prepared in CH_3CN a 1×10^{-5} M for the compounds and in CH_3CN a 1×10^{-3} M for the metal ions.

Conclusions

The possible use of isoindolines, isoindolin-1-ones and phthalimides as cation recognizers was studied, resulting in selective for Cu2 + and Hg2 + ions, observing that isoinolin-1-one is very sensitive to the Cu2 + ion and that, after from competitiveness studies with other ions, it can lead to the formation of a complex that dramatically improves the emission of the compound.

References

1. Ye, X.; Sun, Y.; Xu, Y.; Chen, Z.; Lu, S. *Med. Chem.* **2016**, *12*, 613–620

2. Georgiev, A.; Stoilova, A.; Dimov, D.; Yordanov, D.; Zhivkov; I.; Weiter, M. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *210*, 230–244.

3. Solis-Santos, M.; Ordóñez, M.; Ochoa-Terán, A.; Morales-Cueto, R.; Labastida-Galván, V. *Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* **2021**, *413*, 113185.

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF Gd(III) and Yb(III) COMPLEXES WITH A *trans*-1,4-Diaminocyclohexane AND DTPA-DERIVED MACROCYCLE.

Salazar-Medina Alex J. [(1)*]; Gautrin, Rosa Elena [(1)]; Soberanes, Yedith [(1)]; Coronado López, Pablo Alan [(1)]

[(1)] *Department of Polymers and Materials Research, University of Sonora.*
Email: alex.salazar@unison.mx

Abstract: The macrocycle ligand, MT14DCH, derived from DTPA and *trans*-1,4-Diaminocyclohexane was synthesized. This macrocycle was used to synthesize a couple of stable lanthanide complexes with Gd (III) and Yb (III) ions. Ligand and complexes are highly soluble in water and the Gadolinium complex exhibit a relaxivity time comparable to a commercial contrast agent.

***Keywords*:** Macrocycle, Gadolimiun complex, Ytterbium complex, Contrast agents, MRI

Introduction

Magnetic resonance imaging (MRI) is a nuclear magnetic resonance-derived technique whose purpose is to obtain an image to improve clinical diagnoses. Body tissues differ from each other due to their water molecule concentration, exhibiting different relaxation times and giving as a result, images with a variety of contrast in grayscale. These images bring the possibility to discriminate between normal and pathological tissues, however, not all the images obtained are useful because of the lack of contrast in them. To improve the contrast of the clinical images, material science works in the synthesis of new materials with the capacity to modifying the relaxation times of the tissues, which are called contrast agents [1], [2]. The Gd (III) ions is a very effective contrast agent, however, it is toxic in the body when it is not chelated. Even when contrast agents are metal complexes, they induced toxicity due to the complex dissociation by their thermodynamic instability [3]. Currently, the FDA considers eight gadolinium-based contrast agents approved for clinical use, highlighting those with a macrocyclic structure over the acyclic ones, due to the lower amount of gadolinium remaining in the body after use. The Department of Polymers and Materials Research has experience in the synthesis of macrocyclic ligands and, at the present, is working in the production of a variety of lanthanide complexes with potential application as contrast agents for magnetic resonance imaging.

Results and discussion

The MT14DCH ligand was synthesized (Figure 1a) through the reaction between dianhydrous DTPA and trans-1,4-Diaminocyclohexane. The ligand was capable to act as a molecular scaffold to the Gd (III) and Yb (III) ions, obtaining the [Gd(MT14DCH)·H2O] and [Yb(MT14DCH)·H2O] complexes (Figure 1b). The protonation constants of MT14DCH ligand (pKD values of 10.72 and 5.36) were the result of the susceptibility of the protons of the DTPA faction to the changes in pD values.

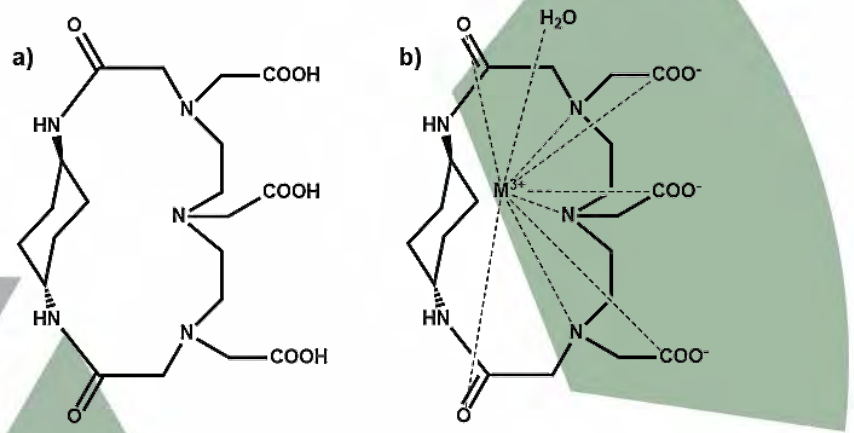


Figure 1. Scheme oh the a) trans-1,4-Diaminocyclohexane and DTPA-derıved macrocycle and b) the lanthanide complexes. M = Gd(III) or Yb(III).

The relaxation times for Gd(III) complex were obtained by NMR of a seriated dilutions of the lanthanide complex. Results are shown in Table 1.

Table 1. $T1_{obs}$ and concentrations of the [Gd (MT14DCH)] dilutions

$T1_{obs}$ (ms)	[Gd(MT14DCH)] (mm)
13,922	0
4,063	0.03926
2,329	0.07683
1,209	0.15449
608.80	0.31115
419.96	0.46570
317.20	0.61662

To obtain the relaxivity value of the Gd(III) complex, the data in Table 1 were plotted and analyzed by linear regression where the slope (m) represents the relaxivity with a value of 5.03 $mM^{-1}s^{-1}$. The relaxivity calculated to the Gd(III) complex is comparable to the relaxivity reported for Magnevist®, a commercial contrast agent used in clinical diagnosis, with a value 4.69 $mM^{-1}s^{-1}$ [1].

Materials and methods

The synthesis of the macrocyclic ligand trans-1,4-diaminocyclohexane (MT14DCH) was carried out at high dilution by mixing solutions of dianhydrous DTPA and *trans*-1,4-Diaminocyclohexane, both in DMF in a 1:1 molar ratio. The reaction was kept under magnetic stirring, at 80 ° C and inert atmosphere (N) with stirring and constant temperature. Once the reaction was finished, the product obtained was filtered with paper and the solid fraction was washed with deionized water and concentrated on a rotary evaporator. The final product was precipitated by adding acetone. A light brown solid (powder) was obtained, with a yield of 50%. To synthesize the lanthanide complexes the appropriated salt (Gd and Yb carbonate) was added to a water solution of the MT14DCH ligand in a 1:1 molar ratio. The reaction was maintained at 70 ° C and vigorously stirring for 24 hours. The reaction product was filtered with paper and the solid obtained was washed with acetone, then solubilized in deionized water and recrystallized by adding acetone. The yield for the Gd(III) complex was 66% with a decomposition temperature of 354 °C, meanwhile, the Yb complex reach a yield of 70 % and a decomposition temperature of 356 °C. The MT14DCH ligand and its Gd(III) and Yb(III) complexes were analyzed by mass spectroscopic, elemental analysis, infrared spectroscopic, thermogravimetric analysis, and proton nuclear magnetic resonance. The relaxation times for Gd(III) complex were obtained by NMR of a seriated dilutions of the lanthanide complex.

Conclusions

1. The high dilution cyclization reaction between DTPA and trans-1,4-Diaminocyclohexane diamine produces a macrocycle (MT14DCH) highly soluble in water
2. The MT14DCH ligand is capable to form lanthanide complexes with the Gd(III) and Yb(III) ions with a water molecule coordinated to the metal center.
3. The Gd(III) complex exhibits a relaxation time value whose magnitude is comparable with some DTPA-based contrast agents commercially available, indicating its potential use as a contrast agent for MRI.

References

1. Merbach, A.; He, L. and Tóth, É. The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging: Second Edition. **2013**.
2. Sprawls, P. Magnetic resonance imaging: principles, methods, and techniques. Madison, Wiscon. *Medical physics Publishing*, **2000**.
3. Pierre, V. C.; Allen, M. J. and Caravan, P. *J. Biol. Inorg. Chem*. **2014**, vol. 19, no. 2, pp. 127–131.

GREEN SYNTHESIS OF PRECIOUS METAL NANOPARTICLES USING AGAVE SALMIANA PULQUE EXTRACTS

Hernandez-García Fabiola [(1)*]; García-Serrano Jesús[(1)]

[(1)] *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área académica de ciencias de la tierra y materiales. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. C.P 42184. Mineral de la Reforma. Hidalgo. México.*

Corresponding author: faby_o_la@hotmail.com

Abstract:

In this study, a simple approach was implemented for synthesis of silver and gold nanoparticles using *Agave salmiana* pulque aqueous extracts. The extracts act as reducing agent and stabilizing agent. FTIR was used to identify the functional groups in the molecules responsible for the reduction of silver and golden ions. A Box-Behnken experimental design considering temperature, pulque concentration, pH and time was made to optimize the UV-VIS absorbance response related to the surface plasmon resonance phenomena. Our results indicated that pH and temperature are the key factor to create nanoparticles with accurate mono-dispersion. The optimized parameters displayed UV-VIS absorbance peaks at 395 and 553 for silver and gold respectively. With this method, only 2 hours were required for the conversion of the metal ions into metallic nanoparticles at room temperature.

***Keywords*:** Precious metal nanoparticles, green synthesis, plant extract methods

Introduction

The green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts it's an eco-friendly method which does not require expensive reagents or aggressive conditions to obtain desirable products[1]. The presence of several secondary metabolites in plant extracts aid to mediate redox reactions for produce metallic nanoparticles, and stabilizing them[2]. Pulque is a Mexican prehispanic fermented alcoholic drink, considered as "the god's drink" which is obtained from diverse kinds of maguey (*Agave salmiana,* A. americana, A. atrovirens, A. feroz, A. mapisaga), that has demonstrated to be a stabilizing agent and a good reducing agent whit the capability of produce metallic nanoparticles from their respective salts. Materials that are reduced to the nanoscale have properties (chemical, electrical and optical for example) that are very different from the source material, this opens up a wide spectrum of research[3], in this sense gold and silver nanoparticles are one of the materials more studied due to its large number of uses in different areas of research ranging from medicine to the chemical industry[4]. In this work, we report the use of pulque obtained from *Agave salmiana* and its use as reducing agent in the synthesis of silver and gold nanoparticles.

Results and discussion

Silver nanoparticles were obtained using a pulque solution at a pH 13 and $AgNO_3$ 0.1 M. The both solutions were mixed and heated at 50 ° C for two hours. In addition, gold nanoparticles were made with $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ and pulque with a pH 3 (which is the normal pH of pulque) and a temperature of 78 ° C for half an hour. As presented in figure 1 (left), silver nanoparticles presented the characteristic surface plasmon resonance effect, with maximum absorption bands at 395 nm, whereas golf nanoparticles also displayed surface plasmon resonance with maximum absorption bands at 553 nm (figure 1, right).

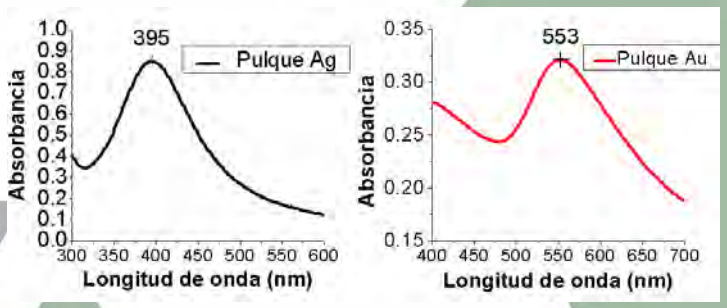


Figure 1: UV-VIS spectra showing the surface plasmon resonance of silver nanoparticles (left) and gold nanoparticles

Materials and methods

The colloidal method was used for the synthesis of nanoparticles: with the metal salt 1×10^{-3} M and fermented Agave salmiana (pulque) with controlled pH, temperature and times. Nanoparticle formation was monitored through the phenomenon of surface plasmon resonance through UV-Vis spectroscopy.

Conclusions

Pulque serves as an excellent reducing agent in the synthesis of precious metal nanoparticles and is also a good stabilizing agent. Due to its acidic pH, pulque favors the formation of gold nanoparticles, while by changing its pH to a basic state, the formation of silver nanoparticles is achieved, which makes pulque a versatile agent for the biosynthesis of metallic nanoparticles.

References

1. Iravani, S. *Green Chem.* **2011**, *13* (10), 2638–2650..
2. Karthik, R.; Hou, Y. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *475*, 46–56.
3. Schröfel, A.; Kratošová, G.; Šafařík, I. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (10), 4023–4042.
4. Griffith, M.; Udekwu, K. I. *Silver Nanoparticle Applications*; **2015**, *20*, 2330-2335.

SÍNTESIS DE BIOCONJUGADOS DE ANGIOTENSINAS Y SU ESTUDIO FLUORESCENTE

Carré-Rangel, Luceldi [(1)]; Rivero-Espejel, Ignacio A. [(1)*]

[(1)]*Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México, campus Tijuana. Email: irivero@tectijuana.mx*

Abstract:

Los péptidos intervienen en procesos biológicos complejos; muchas de sus funciones no se conocen en su totalidad, debido a eso es importante desarrollar herramientas para su estudio y mejor comprensión. En el presente proyecto se plantea la síntesis de bioconjugados fluorescentes basados en angiotensinas (I, II, III y IV) y análogos de BODIPY, para la evaluación de sus propiedades químicas y biológicas, su aplicación como marcador y su estudio en sistemas biológicos. Se logró obtener bioconjugados fluorescentes, mediante la unión del BODIPY a los péptidos Ang I, Ang II, Ang III y Ang IV, esto usando las condiciones de reacción de la síntesis en fase sólida.

Keywords: *Angiotensin, BODIPY, solid phase, bioconjugate*

Introducción

Los péptidos al igual que las proteínas, están presentes en la naturaleza y son responsables de un gran número de funciones; muchas de las cuales todavía no se conocen en su totalidad.

La mayoría de los procesos biológicos mediados por péptidos, no se entienden por completo, debido a eso es importante desarrollar herramientas para su estudio y mejor comprensión.

En los últimos años, una de las herramientas más utilizadas para el estudio de moléculas biológicas es la formación de bioconjugados. Un bioconjugado es la unión de dos o más moléculas entre sí, generalmente por un enlace covalente, para crear un complejo formado por las moléculas ligadas, de las cuales, al menos alguna es de origen biológico, o es un fragmento o derivado de una biomolécula. Crear bioconjugados para formar nuevos complejos que tengan las propiedades combinadas de cada constituyente, resulta en la construcción de estructuras que tienen características no naturales para dichos constituyentes.

En el presente proyecto se plantea la obtención de bioconjugados, con el objetivo de brindarle las propiedades fluorescentes de análogos de BODIPY a las angiotensinas (I, II, III y IV), para la evaluación de sus propiedades químicas y biológicas, su aplicación como marcador y su estudio en sistemas biológicos.

Resultados y discusión

Se realizó la sustitución del BODIPY con cinco diferentes diaminas (EDA, PDA, BDA, HDA, ODA). En todos los casos, se obtuvo un sólido amarillo pálido, en solución presentó coloración amarillo pálido, que cuando se hizo incidir radiación UV, presentó emisión de FM en el azul, observable a simple vista. La sustitución del BODIPY en la posición meso con diferentes aminas, genera sin excepción un desplazamiento hipsocrómico de la banda de emisión, como es el caso de todos los biconjugados presentados en esta sección.[1]

La finalidad de sintetizar diferentes bioconjugados fluorescentes es usarlos en aplicaciones de carácter biológico, por lo que se requirió estudiar la fluorescencia de dichos compuestos en agua como disolvente. Se realizó un estudio variando el pH de la solución de BODIPY amino en agua. El pH ácido favorece la FM del BODIPY amino, por el contrario del pH básico, que abate su fluorescencia.

La unión del bioconjugado se monitorizó por FM, el abatimiento de la fluorescencia en la solución de BODIPY siguiere que la molécula ya no está presente, debido a que se encuentra unida al péptido que, a su vez, está soportado sobre la superficie de la resina. Para corroborar esto, se realizó un estudio de microscopía confocal de la resina de Wang sobre la que se sintetizó el péptido, antes y después de la unión del BODIPY.

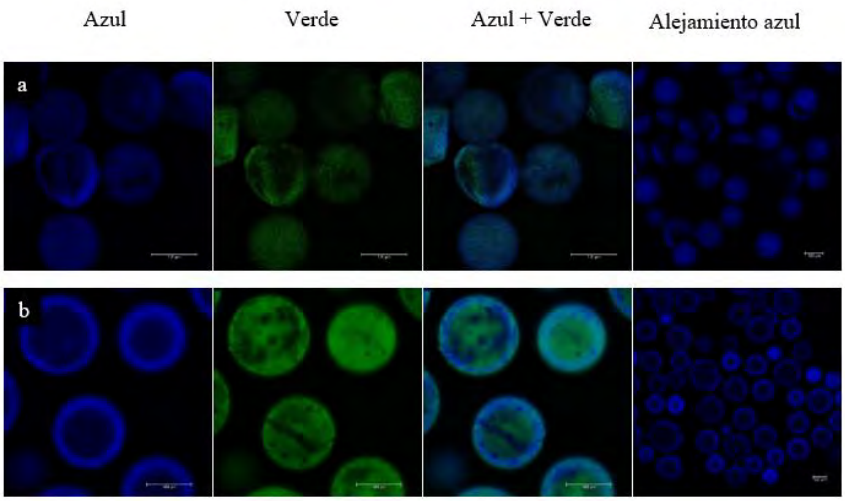


Figura 1. Imágenes de microscopia confocal de los péptidos unidos a la resina de Wang.

En la Figura 1 se puede observar la imagen de algunas esferas de resina de Wang. En la primera columna se muestran las esferas en el canal azul; en la segunda, las mismas esferas en el canal verde; en la tercera, ambos canales juntos; en la cuarta columna se muestra un alejamiento de la muestra en el canal azul. En la fila **a**, se observa el péptido unido a la resina de Wang. Las imágenes muestran que tanto la fluorescencia azul como la verde se encuentran sobre la superficie y el interior de la resina. Esto debido a que la unión de los aminoácidos no se da exclusivamente sobre la superficie, ya que pueden llegar a formarse enlaces con los grupos que se encuentran al interior de la resina. En la fila **b** se muestran las imágenes del bioconjugado fluorescente, estas muestras también presentan fluorescencia en ambos canales (al igual que las muestras que no se hicieron reaccionar con el BODIPY), sin embargo, se puede observar un aumento de la fluorescencia sobre la superficie de la resina, en el canal azul, lo que sugiere que el BODIPY reaccionó principalmente con las cadenas peptídicas ancladas en la superficie de la resina.

Materiales y metodología

La síntesis del BODIPY se realizó según la metodología reportada por Goud y colaboradores, en la cual, a partir de pirrol, tiofosgeno y trifluoroborato, sintetizaron un BODIPY[2] con la capacidad de modificarse para acopar un grupo amino; para su posterior incorporación a los biconjugados propuestos. La síntesis de los péptidos se realizó por la técnica de fase sólida utilizando resina de Wang como soporte. La formación del bioconjugado se realizó bajo las mismas condiciones de la síntesis en fase sólida utilizadas para la síntesis del péptido.

Conclusiones

Se logró sintetizar 8 derivados de BODIPY diferentes. La sustitución en la posición meso por una amina, generó un desplazamiento hipsocrómico en la longitud de onda de emisión, por lo que los nuevos BODIPYs emitieron en la región del azul.

El medio ácido favorece la fluorescencia del BODIPY amino y el medio básico la abate.

Se logró obtener la unión del BODIPY amino a los péptidos Ang I, Ang II, Ang III y Ang IV, esto usando las condiciones de reacción de la síntesis en fase sólida.

Referencias

(1) Treich, N. R.; Wimpenny, J. D.; Kieffer, I. A.; Heiden, Z. M. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 14370–14378.
(2) Goud, T. V.; Tutar, A.; Biellmann, J.-F. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5084–5091.

DETECCIÓN COLORIMÉTRICA DE Cd^{2+} EN SOLUCIÓN ACUOSA USANDO NANOPARTÍCULAS DE PLATA FUNCIONALIZADAS CON EL ÁCIDO 6-FOSFONOHEXANOICO

García-Grajeda, Blanca Alicia [(1)]; Montoya-Castro, María del Rosario [(1)]; Delgado-Zavala, Alejandra Yadira[(1)]; Peinado-Guevara, Héctor; Baldenebro-López, Jesús Adrián; Campos-Gaxiola, José de Jesús; Cruz-Enríquez, Adriana*

[(1)] Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa

**Email:* cruzadriana@uas.edu.mx

Abstract: En este estudio, se desarrolló un nuevo método colorimétrico a partir de la síntesis y funcionalización de nanopartículas de plata (AgNPs) con el ácido 6-fosfonohexanoico (PHA) para detectar Cd^{2+}. Los iones de Cd^{2+} inducen la agregación de las AgNPs funcionalizadas (AgNPs-PHA), provocando un cambio de color en las dispersiones de amarillo a rosa. Resultados que fueron monitoreados por espectroscopia de UV-Vis y a simple vista. Bajo condiciones óptimas, la relación de absorbancia (A_{515}/A_{393}) fue lineal en un intervalo de concentraciones de Cd^{2+} 1-10 µM, y un límite de detección de 0.56 µM (R^2=0.9914). El estudio de interferencia mostró al método selectivo para Cd^{2+} comparado con otros iones metálicos (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}).

***Keywords*:** *nanopartículas de plata, sensores colorimétricos, detección de iones metálicos, resonancia de plasmón superficial, UV-Vis.*

Introducción

La contaminación por metales pesados ocasionada por vía antrópica y natural afecta drásticamente la seguridad alimentaria y salud pública, generando gran preocupación ambiental en el mundo. El cadmio (Cd^{2+}), un metal pesado no esencial en el medio ambiente, está ampliamente presente en el agua, el aire y suelo. Se utiliza principalmente en lugares de trabajos industriales, como pigmentaciones de pintura, baterías de níquel-cadmio y electrodeposición. Este metal puede acumularse en el cuerpo humano en forma de sales de cadmio, causando daños a los órganos, como el hígado, riñones, pulmones, el cerebro, los huesos y el sistema nervioso central. Existen una variedad de métodos analíticos para determinar la concentración de Cd^{2+}, incluida la espectrometría de absorción atómica, espectrometría de fluorescencia atómica, entre otros; que, aunque muestran una excelente sensibilidad y veracidad, generalmente requieren instrumentos costosos, operadores profesionales y pretratamientos complicados. Además, estos métodos pueden ser inadecuados para la detección in situ. [1-2] Por lo tanto, el desarrollo de un sistema simple, rápido y de menor costo para el monitoreo en tiempo real de Cd^{2+} resulta necesario. Por lo que, este trabajo consistió en la síntesis y funcionalización de nanopartículas de plata con el ácido 6-fosfonohexanoico utilizadas como sensor colorimétrico para detectar Cd^{2+}, caracterizadas por UV-Vis.

Resultados y discusión

La funcionalización de las nanopartículas de plata con el ligando PHA se corroboró por espectroscopia de UV-Vis. La banda superficial de plasmón mostró un ligero desplazamiento de 390 nm a 393 nm, asociado con la unión del ligando a las AgNPs. Se investigó la selectividad de AgNPs-PHA con diferentes iones metálicos: Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}. La Figura 1 muestra los espectros de UV-Vis y el color de las dispersiones de AgNPs-PHA después de adicionar diferentes iones metálicos. Se observó que la banda de absorción a 393 nm disminuyó y que una nueva banda aparece a 515 nm para los iones de Cd^{2+}, mientras que otros iones no mostraron ningún cambio notable en la banda SPR de AgNPs-PHA (Figura 1a). Además, este fenómeno puede ser observado en la Figura 1c con el cambio de color en las dispersiones de amarillo a rosa para Cd^{2+}. En la Figura 1b, se muestran los datos de relación de absorbancia (A_{515}/A_{393}) donde se observa una excelente selectividad de AgNPs-PHA por Cd^{2+} comparado con la adición de otros iones metálicos. Estos resultados son evidencia de la agregación producida de AgNPs-PHA por Cd^{2+}.

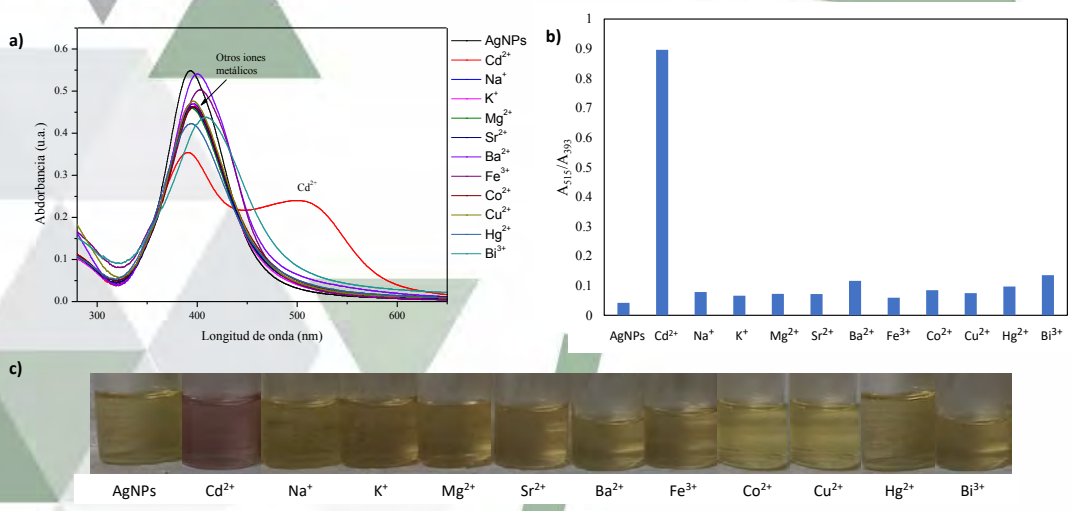


Figura 1. a) Espectros de UV-Vis de AgNPs-PHA en presencia de Cd^{2+} y otros iones metálicos. b) Relación de absorbancia A_{515}/A_{393} de AgNPs-PHA en presencia de Cd^{2+} (20 µM) y otros iones metálicos (100 µM), c) Imágenes de AgNPs-PHA en presencia de Cd^{2+} y otros iones metálicos.

En condiciones óptimas de detección para Cd^{2+} (pH 8), se investigó la sensibilidad del sensor colorimétrico de las AgNPs-PHA. Como se muestra en las Figura 2 con un aumento en la concentración Cd^{2+}, la absorbancia de AgNPs-PHA a 393 nm disminuyó gradualmente y la

absorbancia alrededor de 515 nm aumentó. La gráfica de la relación de absorción frente a la concentración de cadmio en el intervalo de 0 a 10 µM mostró una buena relación lineal (R^2=0.9914). El límite de detección (LDD) para Cd^{2+} fue de 0.56 µM (LDD=3S/K).

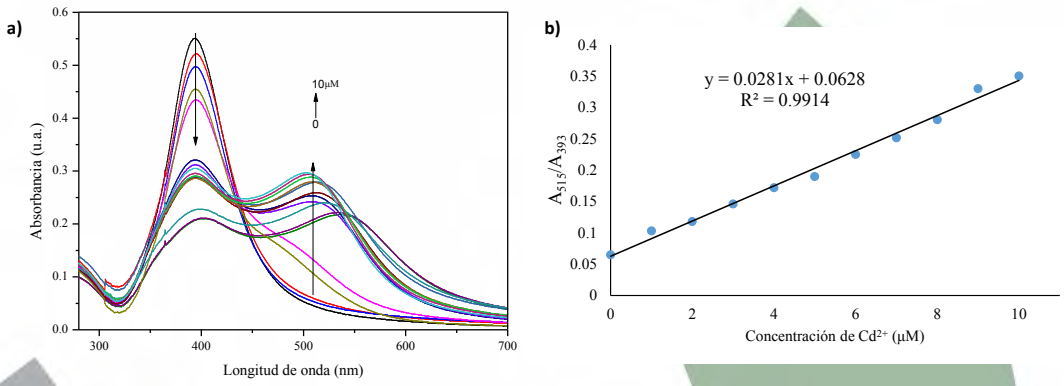


Figura 2. Espectros de UV-Vis de AgNPs-PHA en presencia de diferentes concentraciones de Cd^{2+}, b) Gráfica de relación de absorbancia A_{515}/A_{393} en función de la concentración de Cd^{2+}.

Materiales y métodos

Síntesis AgNPs-PHA: Se depositaron 78 mL de AgNPs (0.64 mM) en un matraz Erlenmeyer, adicionando 2.0 mL de citrato de sodio (50 mM), agitando por 30 minutos. Después, se añadió una solución de $NaBH_4$ (20.0 mL, 25.11 mM), bajo agitación vigorosa por 18 minutos. Posteriormente, se añadieron 100 µL de solución de PHA (1.0 mM) agitando la reacción durante 2 horas más.

Detección colorimétrica de Cd^{2+}: Se añadió 1 mL de AgNPs-PHA en un matraz de aforo (10 mL), después se añadieron concentraciones variables de Cd^{2+} (0-10 µM) aforando con un buffer pH 8 a temperatura ambiente, observandose un cambio de color en estas dispersiones; los espectros de UV-Vis se registraron en un intervalo de longitud de onda de 300 a 700 nm.

Conclusiones

Se desarrolló un sensor colorimétrico a partir de AgNPs funcionalizadas con el ligando PHA sensible y selectivo para Cd^{2+}. La presencia de Cd^{2+} indujó la agregación de AgNPs-PHA, dando como resultado un cambio de color visual en las dispersiones. El intervalo de detección fue de 0-10 µM con un límite de detección de 0.56 µM.

Referencias

1. Jabariya, S.; Zanjanchi, M. A.; Appl. Phys. A, **2019**, 125, 1-10.
2. Du, J.; Hu, X.; Zhang, G.; Wu, X.; Gong, D.; Anal. Lett., **2018**,51, 2906-2919.

SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN PLATA PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA ALCALINA

Portillo-Fuentes, S. G.[(1)]; Beltrán-Gastéum, M.[(1)]; Pérez-Sicairos, S. [(1)]; Trujillo-Navarrete, B.[(1)]; Salazar-Gastélum, M. I.[(1)]; Silva-Carrillo C.[(1)]; Reynoso-Soto, E. A.[(1)]; Félix-Navarro, R. M. [(1),*]
[(1)]*Centro de Graduados e Investigación en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana. Tecnológico Nacional de México. Email: rmfelix@tectijuana.edu.mx*

Resumen: En este trabajo se reporta la síntesis del material AgCu/C, empleando un método sencillo de desplazamiento galvánico de Ag sobre la plantilla comercial de Cu/C (20%); realizando el estudio de la variación del tiempo de reacción y de la adición de citrato tribásico de sodio, como agente reductor. Estos materiales se evaluaron como catalizadores en la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO). El material de AgCu/C (US+citrato) mostró mayor densidad de corriente y mejor valor de potencial de media onda en comparación con el material de AgCu/C (US) (sin adición del reductor). Ambos materiales exhibieron mejor desempeño catalítico que la plantilla comercial utilizada, por lo que estos materiales serían buenos candidatos como catalizadores catódicos en una celda de combustible de membrana alcalina.

Palabras clave: *Catalizador, Bimetálico, Plata, Reducción de oxígeno, Celda de combustible*

Introducción

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de proporcionar energía eléctrica con eficiencias de hasta un 60%, estos dispositivos permiten la integración de las energías renovables en las redes de distribución de energía. Estos dispositivos descargan agua durante el funcionamiento y evitan la producción de gases de efecto invernadero. Existen diversos tipos de celdas de combustible, entre las cuales destaca las celdas de combustible de membrana alcalina, la cual contiene una membrana de intercambio aniónico que transporta iones OH^- desde el cátodo hacia el ánodo. Sin embargo, la comercialización de las celdas de combustible está limitada debido al alto costo y la escasez de Pt, el cual es el catalizador más reportado en celdas de combustible, por lo que se deben explorar otros catalizadores para reemplazar el Pt [1]. La investigación actual se centra principalmente en el desarrollo de materiales catalíticos de bajo costo (como cátodos) que sean eficientes y químicamente estables para llevar a cabo la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), la cual es la reacción catódica que ocurre en las celdas de combustible [2]. La RRO incluye procesos de adsorción, desorción y transferencia de múltiples electrones. La complejidad de la reacción provoca el alto sobrepotencial de la RRO, lo cual se asocia a una alta energía de activación del proceso [3].

Ag es un candidato prometedor para catálisis de la RRO en medios alcalinos, debido a su bajo costo, actividad relativamente alta para RRO, alta tolerancia y estabilidad al contenido de metanol [4]. La actividad catalítica de los materiales de Ag en la RRO puede mejorarse mediante la modulación de su estructura electrónica, a través de la aleación y la interacción metal-soporte [5]. La reacción de desplazamiento galvánico es un proceso en el que se deposita un metal en ausencia de corriente eléctrica y de agentes reductores. La fuerza impulsora de este proceso son los valores de potencial estándar de los elementos involucrados, lo que lleva a la deposición del elemento más noble y la disolución del componente menos noble.

En este trabajo se desarrolló la síntesis de materiales bimetálicos de AgCu/C por el método de desplazamiento galvánico de Ag sobre el material comercial de Cu/C; estos materiales se evaluaron en la actividad catalítica para la RRO, los cuales tienen potencial aplicación como catalizadores catódicos en una celda de combustible de membrana alcalina.

Resultados y discusión

la Figura 1 (izquierda) se muestran las imágenes SEM de los materiales de la plantilla comercial de Cu(20%)/C y AgCu/C (US+Citrato), respectivamente, observándose la porosidad de la cual se caracteriza el soporte de carbón vulcano y el contenido del metal sobre la superficie.

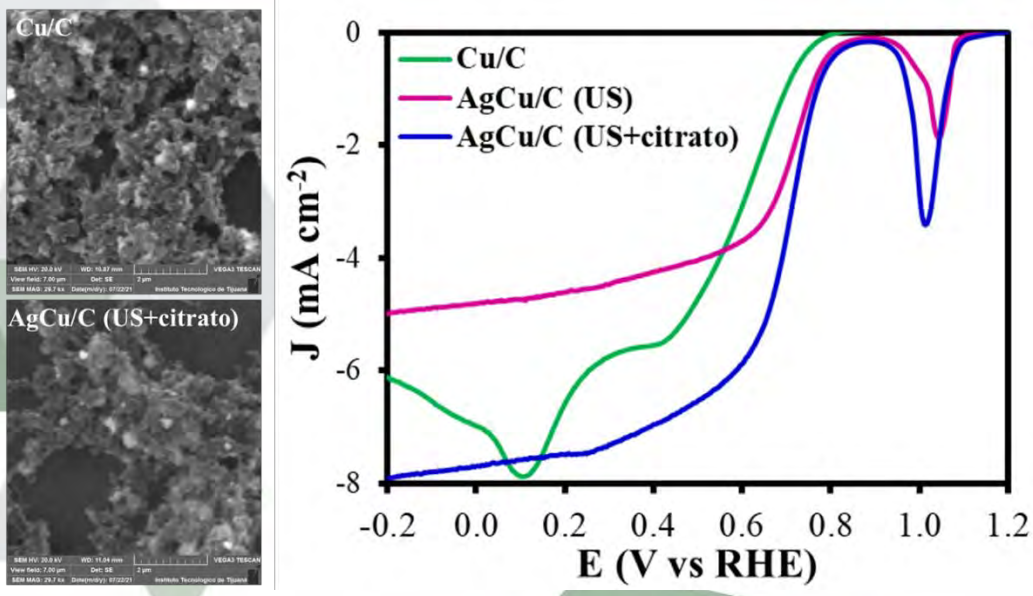


Figura 1. Imágenes SEM de la plantilla y del materiales bimetalico AgCu/C (US+citrato). Curvas de polarizacion a 1000 rpm de los materiales de AgCu/C y de la plantilla, obtenidas en un medio de KOH 0.1 M saturado con O_2 a una velocidad de barrido 5 mV s^{-1}.

Los materiales de AgCu/C fueron evaluados como catalizadores en la RRO. En la Figura 1 se muestran las curvas de polarizacion de los catalizadores AgCu/C y de la plantilla para la RRO (derecha), el catalizador de AgCu/C (US+citrato) mostró mayor densidad de corriente y potencial de media onda mas positivo, incluso en comparación con la plantilla comercial de Cu(20%)/C, acorde a los resultados obtenidos por análisis de fisisorción, teniendo un valor de área superficial mayor del catalizador de AgCu/C (US+citrato) en comparación con los catalizadores de AgCu/C (US) y plantilla, indicando una estructura más porosa en este catalizador, aumentando los sitios activos para llevar a cabo la RRO.

Materiales y métodos

La síntesis de los materiales de AgCu/C se realizó mediante el método de desplazamiento galvánico de Ag sobre una plantilla de Cu/C con contenido metálico del 20%. El proceso de desplazamiento galvánico está asistido por ultrasonido (US); posteriormente, se adicionó una solución acuosa con citrato tribásico de sodio, dejando en agitación por 2 horas. La evaluación de la actividad catalítica de los materiales para la RRO se realizó por medio de la técnica de voltamperometría de barrido lineal, usando la técnica de electrodo de disco rotatorio, empleando un potenciostato/galvanostato marca Biologic modelo VMP-300 y un regulador de velocidad marca PINE research modelo AFMSRCE, en una solución de KOH 0.1 M a temperatura ambiente, burbujeada con oxígeno (O_2).

Conclusiones

Los materiales bimetálicos mostraron mejor potencial de media onda que la plantilla de Cu/C, siendo el material de AgCu/C (US+citrato) el que mostró mayor valor de densidad de corriente y mejor potencial de media onda. La utilización del citrato en la sintesis produce un catalizador enriquecido en Ag y el contenido de Cu se ve disminuido, lo que indica que al mismo tiempo que se esta reduciendo la Ag tambien esta ocurriendo una redisolución del cobre, haciendo una estructura más porosa (en comparación con el material de AgCu/C (US)), provocando que haya una mayor cantidad de sitios activos.

Referencias

1. Maheswari, S. P. P. S. *Electrochemistry Communications*; 2013, p 97.
2. Tominaka, H. N. J. M. T. O. *Energy& Environmental Science*; 2009, vol. 2, pp 1074-1077.
3. Cheng, F. C. J. M.-A. B. *Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts*; Chem. Soc. Rev., 2012, vol. 41, pp 212-2192.
4. Wang, Y.; Lu, X.; Liu, Y.; Deng, Y. Silver supported on Co_3O_4 modified carbon as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 108-111.
5. Qaseem, A.; Chen, F.; Wu, X.; Johnston, R. L. Pt-free silver nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3317-2240.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÁCIDO HIALURÓNICO.

Echeverria M., Janette Adilene[1]; Espinoza, K.A.[1] *; Alatorre-Meda, Manuel[1]; Rıvero Espejel, Ignacio A.[1]

1. *Centro de Graduados e Investigación. Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla S/N 22510, CP 1166, Tijuana, B. C., México.*

E-mail: janette.echeverria16@tectijuana.edu.mx / karla.espinoza@tectijuana.mx / manuel_alatorre@yahoo.com.mx / irivero@tectijuana.mx

Resumen: La nanotecnología es una ciencia relativamente nueva, pero con gran importancia en diversos campos, ha presentado grandes avances en la industria, cuidado del medio ambiente y medicina. La síntesis de nano partículas promete dar solución a muchas de las problemáticas actuales.

En el presente trabajo se realiza la síntesis de nano partículas de ácido hialurónico, mediante la modificación de una técnica conocida como gelificación iónica, la cual es una técnica sencilla y económica, así como la caracterización de los materiales obtenidos, esto con la finalidad de brindar mayor información que la encontrada en la bibliografía con respecto a este novedoso material.

Palabras clave: *nano partículas, ácido hialurónico, gelificación externa.*

Introducción

El ácido hialurónico es un polímero lineal de alto peso molecular perteneciente al grupo de mucopolisacáridos o glicosaminoglicanos. Se sabe que influyen en la distribución de agua en los tejidos conectivos. Además, posee también buena retención de agua. Debido a su fuerte naturaleza aniónica, la estructura de las cadenas de AH actúa atrapando el agua entre las cadenas en espiral, lo que supone una fuerte capacidad de retención del agua. Esta propiedad también puede ser atribuida al alto número de grupos hidroxilo que le proporcionan la capacidad de formación de enlaces de hidrógeno.[1] Sus características lo vuelven un candidato ideal en la búsqueda de materiales biocompatibles para la síntesis de nanopartículas con alto impacto en el desarrollo de acarreadores de fármacos para el tratamiento direccionado de diversas enfermedades tales como el cáncer, además de proteger la piel de radicales libres y favorece la regeneración tisular, lo cual lo convierte en un ingrediente indispensable para las marcas cosméticas.[2] Desafortunadamente, al ser un material novedoso, la información disponible con respecto a síntesis y aplicaciones de estas nanopartículas aun es muy escasa, por lo cual es importante llevar a cabo estos métodos en búsqueda de mejores resultados y mayores aplicaciones.

Materiales y métodos

El método para la síntesis de nanopartículas de ácido hialurónico consistió en una gelificación externa, se realizaron dos reacciones siguiendo el mismo; se prepararon 100 ml de una solución con ácido hialurónico y Tween 80, y se mantuvo en agitación magnética durante 10 minutos. Posteriormente se agregó a la solución cloruro de calcio y agitación continua durante 2 horas (reacción 1).[3] La segunda reacción se calentó a 100° C durante 30minutos posteriores a las 2 horas de agitación magnética (reacción 2).

Resultados y discusiones

Se llevó a cabo la caracterización por SEM de ambas reacciones; se analizaron utilizando una escala de una micra. En la **figura 1** se muestran dos histogramas con sus respectivas micrografías en los cuales podemos observar que la reacción 1 (figura 1A) dio como resultado nanopartículas esféricas con una distribución de tamaño de entre 100 y 600nm de diámetro, con moda en el intervalo de 300 a 450nm. En la reacción 2, (Figura 1B) se puede observar que estas partículas

cuentan con una distribución de tamaño de entre 100 y 300nm con moda en un intervalo de 150-250nm por lo cual son de menor tamaño que las anteriores y están distribuidas de manera más uniforme.

Finalmente se llevó a cabo la caracterización por medio del equipo de infrarrojo para observar los grupos funcionales presentes en los productos de las diferentes reacciones que se llevaron a cabo y así identificar si se trata de nanopartículas de ácido hialurónico. Las principales señales obtenidas correspondientes a los estados vibracionales de los grupos funcionales que encontramos en el ácido hialurónico.[4] La señal presente en 1100 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-O-C, las señales presentes entre 1200 y 1400cm^{-1} muestran la presencia de C-O y C=O; la señal observada en 1650 cm^{-1} se muestra por la presencia de amidas tipo II; en 2800 cm^{-1} aparecen los estiramientos C-H y finalmente en 3400 cm^{-1} observamos el estiramiento O-H.

Conclusiones

Se lograron obtener las nanopartículas de ácido hialurónico siguiendo la metodología de referencia, aunque las características de las nanopartículas obtenidas no presentan las mismas características; esto podría deberse al cambio en el tipo de agitación al momento de la síntesis, de agitación mecánica a agitación magnética, o a datos faltantes por parte del autor de esta metodología. A demás al cambiar las condiciones de la síntesis, se encontró que el añadir calor a la reacción resulta en una disminución significativa del tamaño de estas nano partículas y en la reducción del intervalo de distribución de tamaños. En cuanto a la caracterización por SEM se pudo observar que las nano partículas obtenidas son esféricas y presentan alta estabilidad ante la temperatura alcanzada por el equipo, ya que en dado momento al estar estudiando las muestras se pudo observar degradación del entorno, pero las nano partículas seguían conservando forma y tamaño, además no se presentó aglomeración de estas.

Agradecimientos

El presente trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo de familiares, compañeros, amigos y docentes, quienes contribuyeron cada día en mi preparación de diversas maneras. Gracias al Instituto Tecnológico de Tijuana por brindarme las herramientas académicas, y al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento otorgado al proyecto IT16B618 a cargo de la Dra. Karla Alejandra Espinoza Dueñas. Al centro de graduados e investigación en química por brindarme el espacio para el desarrollo de este trabajo, así como al laboratorio de química orgánica en fase sólida, gracias especiales a mis asesores por acompañarme durante este proyecto, resolver mis dudas y enseñarme tanto.

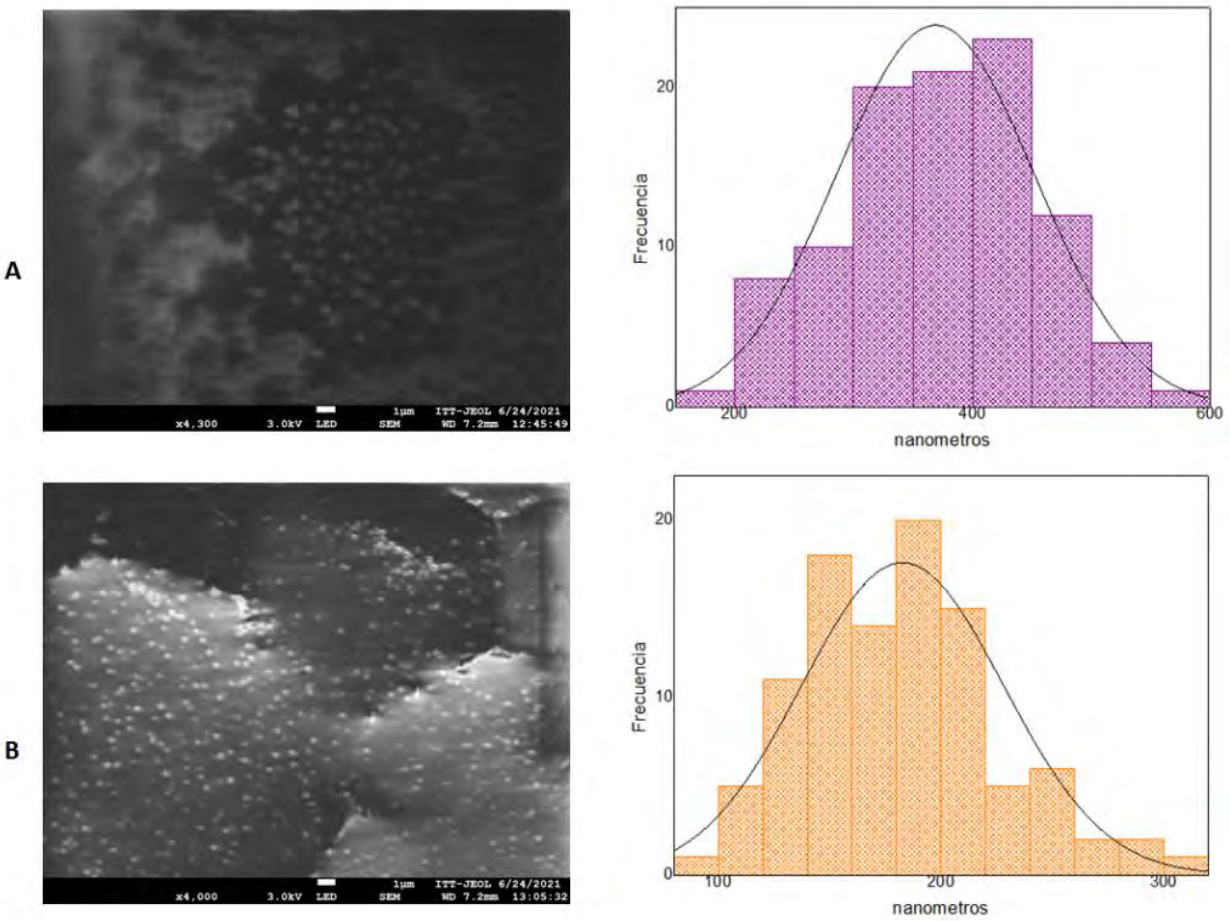


Figura 1. Histogramas de distribución de tamaños de la reacción A y B.

Referencias

1. Calles, J.; Tartara, I. El ácido hialurónico y sus aplicaciones oftalmológicas. *Oftalmol* clin. exp. **2011**, *5*, 28-32.

2. Miñana Prieto Rafael. Nano sistemas avanzados para aplicaciones dermatológicas. Tesis de doctorado en bioquímica, Universidad Autónoma de Barcelona, facultad de biociencias, Cerdanyola del valle, **2017**, p. 31-32.

3. Peralta, S.; Blanco, S.; Hernández, R.; Synthesis and characterization of different sodium hyaluronate nanoparticles to transport large neurotherapheutic molecules through blood brain barrier after stroke. *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 433-441.

4. Jagadesguara K., Purification and characterization of hyaluronic acid produced by Streptococcus zooepidemicus strain 3523-7. *J. BioSci.Biotech.* **2013***, 2(3),* 173-179.

FENÓMENOS DE INHIBICIÓN DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS AGRO-INDUSTRIALES DESDE UN ENFOQUE DE LA CIENCIA DE LOS DATOS

Uriel Galván Arzola[1,2], Pasiano Rívas García[1,2], Pedro Misael Alvarado Reyna[2]

[(1)]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, C.P. 64451, San Nicolas de los Garza, Nuevo León, México.*

[(2)]*Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, km. 10 Autopista al aeropuerto internacional Mariano Escobedo, C.P. 66629, Apodaca, Nuevo León, México*

Abstract: Se desarrolló un análisis de literatura para determinar las principales problemáticas que fomentan una baja producción de metano en la digestión anaerobia (DA) de residuos agro-industriales utilizando *data science*, con el objetivo de analizar la pertinencia de los desarrollos científicos realizados para atender los problemas de los procesos industriales de DA. Se utilizó inteligencia artificial para extraer información de 1,003 artículos para posteriormente analizarla estadísticamente mediante análisis multivariados. Los fenómenos de inhibición relacionados con la competición de bacterias sulfato reductoras y otros grupos microbianos son los principales fenómenos reportados a escala laboratorio, el 30 % de los fenómenos no atendidos corresponden a este problema; es decir, no hay pertinencia; lo que significa que no se cuenta con los medios necesarios para su cuantificación y/o que estos problemas no están siendo atendidos a escala industrial adecuadamente.

***Keywords*:** Ciencia de datos; Residuos agro-industriales; Digestión anaerobia. Fenómenos de inhibición.

Introducción

Los residuos agro-industriales son productos orgánicos generados a partir de la industrialización de productos primarios, y que ya no son útiles al proceso que los creó [1], La digestión anaerobia (DA) es una alternativa para gestionar estos residuos y producir biogás y digestato [2]. Una menor proporción de metano en el biogás se relaciona con fenómenos de inhibición [3], como acidificación, sustrato limitante, amoníaco, entre otros [4], los residuos agro-industriales sometidos a DA suelen tener rendimientos de metano de 57—68% menores en comparación con sustratos energéticos, debido a los fenómenos inhibitorios [5]. El objetivo del presente trabajo es analizar los fenómenos de inhibición de la digestión anaerobia que fomentan la baja producción de metano en la digestión anaerobia de residuos agro-industriales abordadas de forma experimental y numérica. La analítica de datos permite reconocer patrones o fenómenos de inhibición poco estudiados en la industria, y que son un problema real en la DA de residuos agro-industriales.

Materiales y métodos

Se realizó una recopilación de 1,003 artículos científicos del 2015 a 2021 de temas referentes a fenómenos de inhibición de DA de residuos agro-industriales; se creó una base de datos empleando inteligencia artificial. Se aplicó la prueba Kolmogorov–Smirnov (K-S) para dos distribuciones, para determinar la distribución de la muestra y su ajuste a la distribución del universo de publicaciones [6]. Se analizaros diferentes condiciones operacionales y se linealizaron los datos. Luego se hizo una comparación de los datos de desarrollos científicos que atienden fenómenos de inhibición a escala

industrial y laboratorio para verificar su pertinencia. posteriormente; se realizó análisis multivariado de conglomerados y análisis de componentes principales para evaluar similitudes entre los fenómenos de inhibición en cuanto a condiciones operacionales.

Resultados y discusión

El valor de la prueba K-S fue de 0.0107 < 1.36 (valor crítico de la prueba para una α= 0.05). En la Figura 1 se aprecia que los reactores de mayor sofisticación, se encuentran principal-mente en países desarrollados, y se emplean a escala laboratorio y a escala industrial. Por otro lado, los de menor sofisticación como lagunas cubiertas, o estanques anaerobios, se emplean para la gestión de residuos y predominan.

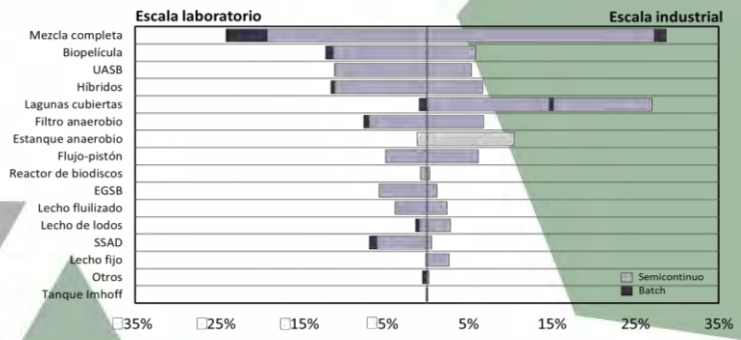


Figura 1. Distribución de los reactores

Existen fenómenos de inhibición que se reportan a escala laboratorio, pero se reportan poco a escala industrial y viceversa (Figura 2). Posiblemente se debe a que no se cuenta con los mecanismos adecuados para su medición a nivel industrial.

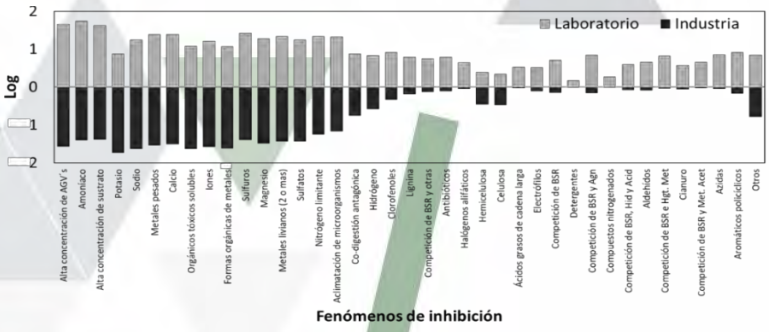


Figura 2. Fenómenos de inhibición linealizados

El estudio de BSR se presenta en condiciones operacionales similares Figura 3), lo que significa que se estudian de manera amplia a escala laboratorio pero poco a escala industrial.

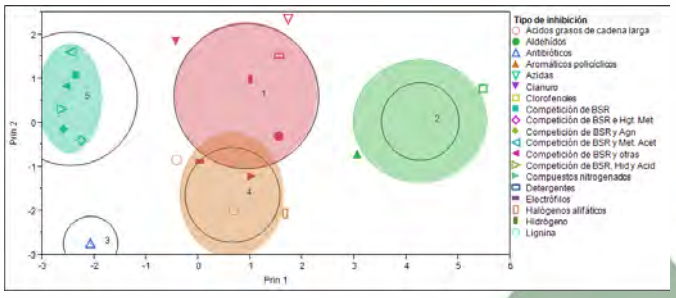


Figura 3. Análisis de componentes principales y conglomerados

Conclusiones

Más del 80 % de los reactores operan en régimen continuo, lo que significa que existe un nivel moderado de sofisticación, pero se carece de los recursos para medir fenómenos de inhibición complejos. Los fenómenos de inhibición reportados a nivel laboratorio no se reportan a escala industrial debido a que se carece de los medios adecuados para su cuantificación. La competencia microbiana de las bacterias sulfato reductoras con otros grupos microbianos resultó ser el principal fenómeno de inhibición que se reporta a escala laboratorio y que no se reporta a escala industrial, pero eso no quiere decir que no se presente en este último, sino que se carece de mecanismos para su cuantificación o análisis.

Referencias

1 W. Nichols, N. Smith, Waste generation and recycling indices **2019**: Overview and findings, (**2019**) 18.

2 N. Mejías-Brizuela, E. Orozco-Guillen, N. Galaán-Hernández, Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales, Rev. Ciencias Ambient. y Recur. Nat. 2 (**2016**) 27–41.

3 C. García, O. Masera, Estado del Arte de la Bioenergía en México, **2016**.

4 E.S. Salama, S. Saha, M.B. Kurade, S. Dev, S.W. Chang, B.H. Jeon, Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation, Prog. Energy Combust. Sci. 70 (**2019**) 22–42.

5 K.P. Gopinath, A.R. Sankaranarayanan, L. Nivedhitha, Platform Chemical Biorefinery and Agroindustrial Waste Management, Elsevier Inc., **2016**.

6 M. Romero Saldaña, Pruebas de bondad de ajuste a una distribución normal,**2019**.

BIOCOMPATIBLE NANOCOMPOSITES FOR 3D PRINTING

Cardona-Salcedo, Manuel A [(1)]; Oropeza-Guzmán, Mercedes T [(1)]*; Gochi-Ponce, Yadira [(1)]; Zizumbo-López, Arturo [(2)]; Paz-González, Juan A [(3)]

[(1)] *Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería. Email: mercedes.oropeza@tectijuana.edu.mx*

[(2)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana*

[(3)] *Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California*

Abstract: In recent years composite nanomaterials area has had a great development impact in biomedical sciences, since they are compatible with additive manufacturing (AM) processes. The purpose of this study is to develop a nanocomposite biomaterial (PLA/MWCNT$_f$) from Polylactic Acid (PLA) and functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT$_f$) to evidence its potential application in 3D printing of orthopedic fixation devices. PLA/MWCNT$_f$ was prepared by solution blending technique, incorporating a proportion of 0.5 wt% of MWCNT$_f$ to the PLA matrix. TGA analysis was used to determine the thermal stability of the nanocomposite, also FTIR and Raman spectroscopy verified a good interaction between the nanotubes and the PLA matrix. Additionally, this nanocomposite was extruded into a 3D printing filament.

***Keywords*:** Polylactic Acid (PLA), Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT), Nanocomposites, 3D Printing, Biomaterials.

Introduction

Additive Manufacturing (AM) is one of the manufacturing processes that allows us a personalized production of different medical devices, satisfying the particular needs of each patient.[1] Nanocomposite biomaterials are in constant research and development as they offer better properties than the materials commercially used in this area. Different metal alloys are used for the manufacture of orthopedic prostheses one of the most widely used metal alloy is Cobalt-Chromium, however, various authors and patients have reported the adverse effects caused by this alloy. Neurodegenerative problems and polyneuropathies are some of the adverse effects that have been evidenced due to metallosis caused by Cobalt-Chromium biomaterials.[2,3] Biodegradable polymers have been of great importance in biomedical applications, being Polylactic Acid (PLA) one of those with best properties. PLA is the most widely used material in various additive manufacturing (AM) techniques such as 3D printing by FDM (Fused Deposition Modeling) and STA (Stereolithography). PLA matrix nanocomposites biomaterials have had a strong development in recent years, mainly those where they are reinforced with carbon nanostructures (i.e., carbon nanotubes, graphene, graphene oxide, among others).[4]

In order to avoid the use of Cr-Co alloy for the manufacture of prostheses, the purpose of this study is to report the development of a PLA nanocomposite biomaterial reinforced with MWCNT to be used in 3D FDM printing of orthopedic fixation devices.

Results and discussion

The different characterizations carried out on the elaborated nanocomposite were Raman Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis (TGA). The Raman spectrums were obtained with a Thermo Scientific DXR Smart Raman equipment with a 780 nm wavelength laser. MWCNT have a characteristic spectrum made up of two bands, D and G. The D band is located at an approximate wave number value of 1300 cm^{-1}, while the G band is at an approximate value of 1600 cm^{-1}. Similarly, the spectrum of PLA has several characteristic peaks, some of them are at 850 cm^{-1}, 1400 cm^{-1}, 1750 cm^{-1}, 2900 cm^{-1}. The PLA/$MWCNT_f$ shows an interesting behavior, its spectrum was a sum of the spectrum of the $MWCNT_f$ and the PLA. Part A of the Figure 1 shows the Raman spectrum obtained from PLA, $MWCNT_f$ and PLA/$MWCNT_f$. The thermogravimetric analysis was carried out on a TA Instruments model SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. The $MWCNT_f$ were analyzed in an inert atmosphere (Nitrogen) with a temperature of 0-800 °C and a heating ramp of 10 °C/min. Subsequently, in air atmosphere with a temperature of 0-600 °C and a 10 °C/min heating ramp, the thermal stability of the PLA and the PLA/MWCNTf were determined. Results showed a slight increase in the thermal stability of the nanocomposite compared to the polymeric matrix. Part B of the Figure 1 shows the thermogram of the PLA, $MWCNT_f$ and PLA/$MWCNT_f$.

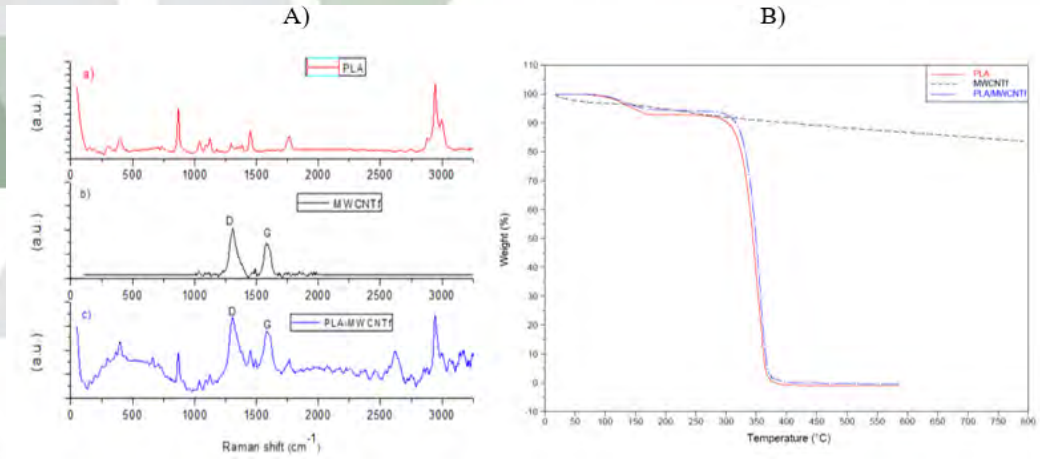


Figure 1. Raman spectrums and TGA thermograms of PLA, $MWCNT_f$, and PLA/$MWCNT_f$

Materials and methods

In this research, transparent PLA filament from Nature Works model Ingeo Biopolymer 3D850 was used as the polymeric matrix of the nanocomposite. The MWCNT were synthesized by spray pyrolysis technique to be used as reinforcement of the polymeric matrix.[5] Nanotubes were functionalized by incorporating COOH functional groups through an acid treatment, MWCNT were placed in a solution of $H_2SO_4{:}HNO_3$ in a ratio of 3:1 vol. for 5 hours in an ultrasonic bath, then they were dried by vacuum ($MWCNT_f$). The PLA and $MWCNT_f$ were dispersed in chloroform under magnetic stirring and ultrasonic bath respectively. A mixed dispersion of PLA and $MWCNT_f$ was dried at 50 °C to obtain a 0.5%wt of reinforcement nanocomposite biomaterial ($PLA/MWCNT_f$).

Conclusions

In conclusion, the solution blending methodology was successful to prepare a $PLA/MWCNT_f$ 0.5 wt% nanocomposite to be used as a 3D printing material for medical devices. Through different characterizations such as Raman spectroscopy and TGA some properties of this synthesized biomaterial were analyzed. Results showed an increase in the thermal stability (in air) of the nanocomposite compared to the PLA, also a good interaction between the matrix and the reinforcement was verified with the mentioned spectroscopy. Additionally, the $PLA/MWCNT_f$ nanocomposite was extruded into a 1.75 mm diameter filament, which is the standard size for 3D printing.

Acknowledgments

To Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tijuana, Universidad Autónoma de Baja California and CONACYT.

References

1. Di Prima, M.; Coburn, J.; Hwang, D.; Kelly, J.; Khairuzzaman, A.; Ricles, L. *3D Print Med*. **2016**, *2*, 1-6.

2. Vaicelyte, A.; Janssen, C.; Le Borgne, M.; Grosgoge, B. *Crystals*. **2020**, 10, 1151-1167

3. Green, B.; Griffiths, E.; Almond, S. *BMC Psychiatry*. **2017**, *17*, 33-37

4. Chen, Q.; Mangadlao, J.; Wallat, J.; De Leon, A.; Pokorski, J.; Advincula, R. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2016**, *9*, 4015-4023.

5. Aguilar, A.; Antúnez, W.; Alonso, G.; Paraguay, F.; Espinosa, F.; Miki-Yoshida, M. *Diam. Relat. Matter*. **2006**, *15*, 1329-1335.

Selección de Instrumentación Cientifica Dentro de un Rover Para la Detección de Vida

Montoya, Martín[(1)*], Walls, Xavier [(1)], Miranda, Eliza [(1)], Goméz, Deysi [(1)], Moreno, Cesar [(1)], Silva, Cesar [(1)], Nuñes, Horacio [(1)], Valencia, Luis [(1)], García Ian[(1)]

[(1)]UNAM Space, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México

Abstract: La búsqueda de vida en otros cuerpos celestes es de gran interés para la humanidad. El principal reto que existe es crear la instrumentación científica que permita asegurar o descartar la presencia de vida. UNAM Space participará en el URC edición 2021-2022 diseñando una serie de experimentos para detectar vida. Se tomó en consideración la escalera de detección de vida para seleccionar los instrumentos necesarios para hacer la detección. Estos consideran la detección de procesos metabólicos, moléculas de interés biológico y potencial de habitabilidad. La selección de instrumentos elegida por el equipo científico de UNAM Space fue calificada con una puntuación casi perfecta en su versión del URC 2020-2021.

***Keywords*:** Detección de vida, rover, instrumentación, espectroscopía, respirometríaGENERAL

Introducción

La búsqueda de vida en otros cuerpos celeste es de gran interés para la humanidad y especialmente para la comunidad científica y la industria espacial. Como ejemplo de ello se han desarrollado concursos como el University Rover Challengue (URC). En su edición más reciente, se ha considerado que una de las 4 misiones que debe cubrirse es la de la búsqueda de vida.

Nuestro interés por participar en este concurso internacional nos motivó a desarrollar la instrumentación necesaria para cumplir con la misión científica “Science Mission” del URC. Se nos asignarán muestras que debemos recoger del suelo haciendo uso de nuestro brazo robótico, éstas tendrán un peso aproximado de 5 gramos y se les realizarán los experimentos necesarios para responder en concreto las siguientes preguntas:

- ¿Se confirma la presencia de vida en las muestras de suelo?
- ¿Se descarta la presencia de vida en las muestras de suelo?
- ¿Hubo vida en las muestras de suelo?
- ¿Cuál es el potencial de habitabilidad de las muestras de suelo?

Las muestras deberán ser tomadas desde sitios diferentes, y la misión deberá ser completada en un tiempo máximo de 45 minutos, así mismo todas las pruebas deberán realizarse in-situ, sin la intervención de algún miembro del equipo.

Tomando en cuenta las limitaciones establecidas en el concurso, el equipo de Ciencias UNAM Space seleccionó y diseñó un conjunto de instrumentos para cumplir con la misión:

1. Respirometría
2. Espectroscopía Raman
3. Análisis de Imágenes
4. Conductividad y humedad

Resultados y discusión

Los cinco experimentos fueron considerados tomando en cuenta la escalera de la detección de vida[1] la cual considera a cualquier tipo de proceso metabólico como uno de lo de mayor prioridad para encontrar vida, mientras que considera de menor prioridad aquellos que solamente detectan el potencial de habitabilidad. Tomando en cuenta lo anterior, seleccionamos y diseñamos un sistema de experimentos que nos permitiera identificar cada una de las posibilidades existentes para la detección de vida.

Materiales y métodos

Los materiales necesarios para la construcción deben tienes características especiales según el experimento del que se trate, en algunos casos nos centramos en usar materiales que no presenten reacciones químicas no esperadas, así como propiedades de hermeticidad para evitar la salida de gases.

Para la construcción del módulo utilizaremos el método de impresión 3D haciendo uso del material PLA.

Material	Marca	Material	Marca
Sensor BMP-280	Bosch	100x Microscope Objective Lens	Oumefar
Bomba de agua 80-120 Lt/hr	Steren	Led UV	genérico
532nm 150mw Green Laser Module with Thermoelectric Cooling and TTL Modulated		SG90 9g Micro Servos For RC	
50mm Dia. x 100mm FL Protected Aluminum, Concave Mirror Stock No. #43-471	Edmund Optics	Sensor Lineal CCD	Toshiba
Cube beam splitter 12.5mm for 532nm	Edmund Optics	Arduino Nano	Arduino Nano

Tabla 1. Lista de Materiales

**La lista completa de materiales es amplia y superara el límite permitido para el envió del resumen.

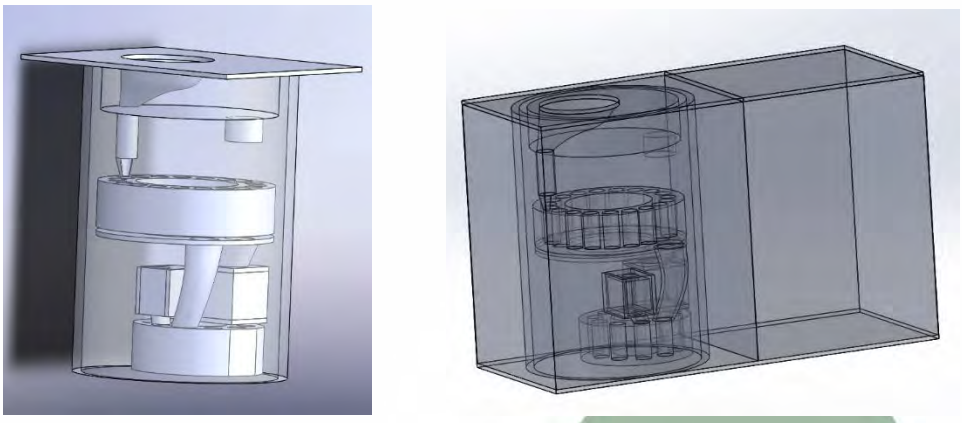


Figura 1. Módulo de Instrumentación científica modelo 3D

Conclusions

La selección de instrumentos elegida por el equipo científico de UNAM Space fue calificada con una puntuación casi perfecta (15.75/16 pts) en su versión del URC 2020-2021, sin embargo, la competencia fue cancelada debido a la situación actual de pandemia. El equipo se encuentra en la etapa de construcción física de los experimentos para competir en la edición 2021-2022.

Referencias

1. Neveu, M.; Hays, L.; Voytek, M.; New, M.; Schulte, M. *Astrobio*. **2018**, 18 (11), 1375-1402.
2. Klein, H. *Rev. Geophys*. **1979**, *17* (7), 1655.
3. Bhartia, R.; et al. *Sp. Sci. Rev*. **2021**, *217* (4).
4. Edgett, K.; et al. Sp. Scie Rev. **2012**, *170* (1-4), 259-317.

ESTUDIO DEL CARGADO Y LIBERACIÓN DE FITOFÁRMACOS EN NANOACARREADORES POLIMERICOS

Loyola-Gómez Jesús[(1)], González-Urías María[(1)*], Quiñones-Angulo María[(1)], Zapata-Gonzalez Iván[(2)*].

[(1)] Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22454 Tijuana, B.C. México. Email: maria.gonzalezu@tectijuana.edu.mx

[(2)]Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294 Email: zapata.ivan@gmail.com

Resumen: En el presente estudio se desarrollaron nanogeles catiónicos sensibles a estímulos entrecruzados con poli(metacrilato de *N, N*-dietilamino etilo) (PDEAEMA), conteniendo una coraza de metacrilato del poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA) mediante la técnica de polimerización en miniemulsión libre de surfactante. Los nanoacarreadores se lograron sintetizar a una escala de 500 mL, obteniéndose tamaños de partícula hasta 135 nm y potencial ζ de 12.6. Los extractos de jengibre fueron obtenidos por dos técnicas, y posteriormente se cargaron en los nanogeles, presentando buena solubilidad/dispersidad en medio acuoso donde el extracto natural no presenta afinidad. Además, se cargaron eficientemente y mostraron una liberación acelerada del extracto de jengibre en medios ácidos, demostrando que los nanogeles liberaran el fitofármaco en la periferia y dentro de las células.

***Keywords*:** Extracto de jengibre, nanogeles pH sensibles, productos naturales para cáncer.

Introducción

El uso de medicamentos a base de plantas se ha incrementado a nivel mundial debido a su eficiencia terapéutica y a la reducción de los efectos secundarios en comparación con la medicina moderna.[1] Por tanto, la búsqueda de nuevos compuestos activos, llamados fitofármacos, ha generado gran interés permitiendo el estudio de diversas fuentes vegetales como: la buganvilia, jengibre, orégano, canela, manzanilla, entre otros.[2] Específicamente, el jengibre (*zingiber officinale*) es una planta perenne rizomatosa que se usa ampliamente como especia en alimentos y bebidas, el cual exhibe efectos biológicos como la actividad antiinflamatoria, antioxidante y anticancerígena, atribuido a sustancias farmacológicamente activas, como los gingeroles.[3,4]

A pesar de su alta actividad farmacológica, los fitofármacos presentan ciertas limitaciones como: el costo alto de la muestra, la dificultad de aislamiento, la caracterización de compuestos activos, baja solubilidad en agua, escasa biodisponibilidad y la necesidad de dosis elevadas.[5] Por tanto, una estrategia para solucionar esta problemática es la aplicación de diferentes sistemas poliméricos a escala nanométrica. En los últimos años se han estudiado diversos tipos de nanoacarreadores siendo los nanogeles uno de los sistemas nanoestructurados más prometedores.[6,7] Los nanogeles son excelentes vehículos para el transporte de fármacos debido a que presentan una gran variedad de características, como: la biodisponibilidad, biocompatibilidad, funciones controlables y alta capacidad de cargado de fármacos.[6,7] Por tanto, en este proyecto se propuso una metodología para el cargado y la liberación del extracto de jengibre (*zingiber officinale*) en nanogeles catiónicos núcleo-coraza (DEAEMA:PEGMA).

Materiales y Métodos

Materiales

Metacrilato del poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA), Mn= 950 g/mol, Persulfato de amonio (APS) 98% , Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) 98%, Metacrilato de 2 N, N-(dietilamino) etilo, (DEAEMA), Etanol acs 98%, éter etílico acs 90%, agua destilada, Nitrógeno A.P., Jengibre.

Extracción de compuestos bioactivos del jengibre por filtración y destilación a reflujo

Los extractos de jengibre se obtuvieron por dos métodos: filtración (Extracto 1) y destilación en reflujo (Extracto 2). Para la extracción por filtración se siguió la metodología propuesta por (Karna P.)[8], mientras que en la extracción a reflujo se llevó a cabo por medio de la metodología reportada por (Ghasemzadeh A).[9]

Síntesis de nanogeles catiónicos

Se sintetizaron dos nanogeles catiónicos donde solo se varió las condiciones de agitación (rpm=300 y 450) mediante la polimerización en emulsión libre de tensoactivo siguiendo la metodología previamente reportada[7] a un volumen de 500 mL. Se utilizó DEAEMA como monómero hidrófobo y PEGMA como co-monómero estabilizante en la reacción de emulsión, la composición fue la misma en cada reacción utilizando en porciento peso de alimentación DEAEMA:PEGMA (50:50), como iniciador térmico se utilizó 4% mol de APS y como entrecruzante 1% mol EGDMA con respecto al DEAEMA. La temperatura, el pH y el tiempo de reacción fueron de 80°C, 6.8 y 60 min, respectivamente.

Cargado y liberación de los extractos de jengibre

Los estudios del cargado y liberación de los extractos de jengibre se basaron en la metodología previamente reportada.[10]

Resultados y discusión

En la Tabla 1, se observa un incremento en el diámetro hidrodinámico (D_h) de la partícula al aumentar la agitación, lo cual puede deberse a que aumenta la velocidad de difusión de las especies provocando un aumento en la nucleación de las micelas formadas y, por ende, el incremento de la partícula.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de nanogeles catiónicos.

Código	Composición de alimentación DEAEMA:PEGMA %peso (% mol)	Agitación (rpm)	Composición RMN-^{1}H DEAEMA:PEGMA %peso (%mol)	D_h (nm)	PDI	Potencial Zeta (ζ)
CCN1	50:50 (84:16)	300	17:83 (51:49)	105.4	0.064	12.6
CCN2		450	15:85 (48:52)	134.9	0.080	11.8

También se presenta una alta deriva de composición que enriquece el copolímero en unidades de PEGMA, lo cual se ha reportado previamente. [7] Los nanogeles se cargaron con los extractos de jengibre obteniendo un porcentaje de cargado hasta del 19.2% con una eficiencia del ~48% (Figura 2) siendo similar a lo reportado por otros sistemas.[10] Además, se mostró una liberación acelerada de los extractos de jengibre en medios ácidos, demostrando que los nanogeles liberaran el fármaco en la periferia de las células.

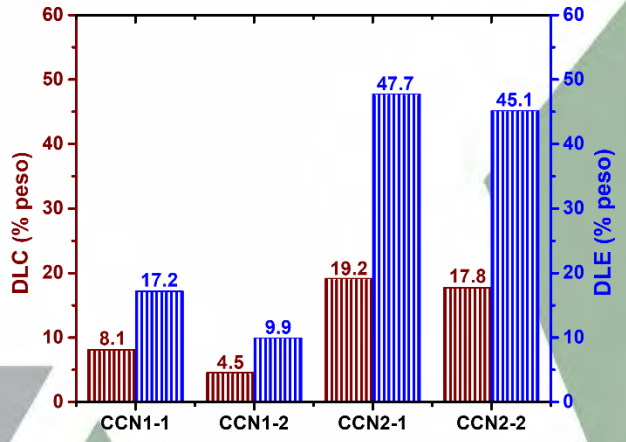


Figura 1. Eficiencia y porcentaje de cargado de los extractos de jengibre en nanogeles catiónicos.

Conclusión

Se logró obtener nanogeles catiónicos con tamaños (D_h) entre 100-150 nm con PDI por debajo de 0.1, usando un reactor de 0.5 L. Los nanogeles se cargaron con los extractos de jengibre, mostrando una liberación acelerada en medios ácidos, siendo importante para la aplicación biomédica. Además, es el primer reporte donde se encapsula el extracto de jengibre en nanogeles poliméricos.

Referencias

[1] Kesarwani, K.; Gupta, R. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* **2013**, *3*, 253-266.

[2] Cordero, Y.; Arcia, R.; Cordero, E.; Viera, M.; Ramírez, T. *Rev. Cienc. Med. Pinar Rio.* **2004**, *9*, 22-31.

[3] Akimoto, M.; Lizuka, M.; Kanematsu, R.; Yoshida, M.; Takenaga, K. *PLOS ONE* **2015**, *10*, 1-22.

[4] Oyagbemi, A.; Saba, A.; Azeez, O. *BioFactors* **2010**, *36*, 169-178.

[5] Viswanathan, B..; Salim, M.; Subramani, A.; Sruthi; Jawahar, A.; Shabeer, T. *Int. J. Pharm. Sci.* **2018**, *10*, 1-10.

[6]Soni, S.; Desale, S.; Bronich, T. K. *J. Control. Release* **2016**, *240*, 109-126.

[7] González, M.; Zapata, I.; Licea, A.; Licea, A.; Bernaldez, J.; Cervantes, K. *Colloids Surf. B.* **2019**, *182*, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.110365.

[8] Karna, P.; Chagani, S.; Gundala, R.; Aneja, R. British Journal of Nutrition., 2012, 107,473–484.

[9] Ghasemzadeh, A.;Jaafar H.; Rahmat A, BMC Complement. Altern. Med., 2015, 15, 1–10.

[10] Manzanares, L.; Licea, A.; Oroz, I.; Bernaldez, J.; Díaz, F.; Licea, A. *ACS Omega* **2020**, *5*, 9171-9184.

ANÁLISIS *IN SILICO* DEL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DEL 1 H - BENZOTRIAZOL EN CUERPOS DE AGUA

Diaz-Alvarado, Jeanette [(1)*]; Vega-Hernández, Miriam[(2)]; Silveti-Loeza, Angel[(2)]; Zamora-López, María Emelia[(2)]

[(1)]*BUAP (Facultad de Ingeniería Química). Email: jeanettediaz.alvarado@gmail.com*

[(2)]*BUAP (Facultad de Ingeniería Ambiental)*

Resumen: Los contaminantes emergentes tienen la capacidad de persistir en el ecosistema debido a algunas propiedades fisicoquímicas como son: solubilidad, volatilidad, absorción, biodegradación y polaridad. El 1 H – benzotriazol forma parte de este grupo de contaminantes, mediante el análisis *in silico* de éste es posible conocer el riesgo ambiental provocado por su vertido en cuerpos de agua.

Los modelos QSAR son capaces de predecir la persistencia y el transporte de los contaminantes; de hecho, Epi Suite v.4.11 integra en su sistema dichos modelos. Gracias a los resultados obtenidos de esta interfaz se puede saber que el 1 H – benzotriazol es una sustancia persistente, estable, resistente a los procesos de degradación y potencialmente tóxica.

***Palabras clave*:** Contaminantes emergentes, 1 H – benzotriazol, volatilización, remoción biológica, QSAR.

Introducción

Diversos estudios han revelado la presencia de compuestos químicos liberados en cuerpos de agua, principalmente en efluentes de aguas residuales, plantas de tratamiento de agua residual, aguas superficiales y subterráneas, precipitaciones y en algunos casos en el agua potable a niveles traza [1]. Estos compuestos de origen sintético o natural se denominan Contaminantes Emergentes y se caracterizan por la alta persistencia y baja degradación en el ambiente lo que provoca efectos tóxicos agudos y crónicos en el ecosistema. Actualmente uno de los contaminantes emergentes de mayor interés es el 1 H- benzotriazol y sus derivados, según Li *et al* (2017) se consideran "productos químicos de alto volumen de producción''. Su aplicación está destinada como agentes inhibidores de la corrosión, estabilizadores de luz ultravioleta en plásticos y antiempañantes [2]. Son solubles en agua, por tanto, no se eliminan completamente en las PTAR y resisten a la biodegradación [3].

Hoy en día en México hay escasa información sobre la presencia de contaminantes emergentes liberados en el agua potable, debido, principalmente a la falta de recursos económicos para el monitoreo y la obtención de tecnologías, a su vez esto dificulta su regulación y el establecimiento de límites máximos permisibles para su control. No obstante, existen programas informáticos que proporcionan información sobre el destino ambiental en los compartimientos ambientales, Cortés *et*

al (2010) indican que tales modelos incorporan algoritmos para estimar los procesos de transformación fotoquímicos, biológico y químicos; para realizar estas predicciones estos programas se basan en relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSAR, por sus siglas en inglés) [4].

El presente trabajo se enfocó en estimar algunas propiedades que influyen en el comportamiento y en el destino ambiental del 1 H - benzotriazol para identificar los posibles impactos a la salud y al ambiente con ayuda de EPI Suite v.4.11. El estudio contempla estimar las vidas medias del 1 H - benzotriazol en un río y lago modelo mediante el programa WVOLVIN; por otra parte, con la aplicación STPWIN, se pretende determinar el porcentaje de remoción en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales; mientras que LEVEL III es un modelo de fugacidad que predice la partición de sustancias químicas entre el aire, el suelo, los sedimentos y el agua [5].

Resultados y discusión

a) Estimación de la volatilidad del 1 H- benzotriazol

El 1 H - benzotriazol es una sustancia poco volátil, hidrofílica y muy soluble en agua, por tanto, permanecerá disuelto en ella, sobre todo en lagos donde la velocidad del viento y la corriente son muy bajos. Por su parte, los ríos experimentan una mayor corriente de arrastre lo que podría facilitar el transporte del 1 H – benzotriazol hacían otros cuerpos de agua.

b) Cálculo del porcentaje de remoción y biodegradación del 1 H-benzotriazol en una planta de tratamiento de agua residual biológica

El porcentaje de remoción del 1 H – benzotriazol en una PTAR biológica, según STPWIN, es del 75.29 %. La biodegradación aerobia fue el proceso dominante de descomposición, sin embargo, la remoción sigue siendo parcial por lo que podrían aplicarse tecnologías de oxidación avanzada que garanticen la eliminación total de este tipo de contaminantes emergentes.

c) Estimación de la fugacidad del 1 H- benzotriazol

Dado que el escenario de emisión es el agua y por las propiedades fisicoquímicas del 1 H – benzotriazol, este podría repartirse mayormente en ella. El transporte de masa principal se da entre el agua y los sedimentos. Las pérdidas del 1 H – benzotriazol por reacción son más que por las de advección, por lo que podrían generarse subproductos en los procesos reactivos.

Materiales y métodos

EPI Suite v.4.11 es una Interfaz de Programas de Estimación de destino ambiental y propiedades fisicoquímicas cuya finalidad es proporcionar información de nuevos productos químicos que carecen de datos experimentales [6].

1. Determinación de la volatilidad del 1 H-benzotriazol: El programa de volatilización del agua estima la tasa de volatilización del 1 H- benzotriazol de ríos y lagos; y calcula la vida media de ambos procesos a partir de sus tasas.
2. Cálculo del porcentaje de remoción y biodegradación del 1 H-benzotriazol en una planta de tratamiento de agua residual biológica: STPWIN es un modelo basado en una planta de tratamiento de aguas residuales. Los procesos que se llevan a cabo incluyen un tratamiento secundario en el que se emplean lodos activados.
3. Determinación de la fugacidad del 1 H-benzotriazol: Es un modelo de fugacidad multimedia de nivel III y predice la partición de sustancias químicas entre el aire, el suelo, los sedimentos y el agua.

Conclusión

De acuerdo con los resultados arrojados por los modelos de EPI Suite v.4.11, se concluye que el 1 H – benzotriazol es una sustancia persistente, estable, resistente a los procesos de degradación y potencialmente tóxica. Este al ser vertido en cuerpos de agua puede transportarse hacia otros compartimentos ambientales, lo que origina efectos adversos sobre la salud humana, animal, vegetal y paulatinamente la degradación del ambiente, pérdida de la biodiversidad, los ecosistemas y la alteración de la calidad del agua, aire y el suelo.

Referencias

(1) Wilkinson, J.; Hooda, P. S.; Barker, J.; Barton, S.; Swinden, J. Occurrence, Fate and Transformation of Emerging Contaminants in Water: An Overarching Review of the Field. *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd December 2017, pp 954–970.

(2) Li, J.; Zhao, H.; Zhou, Y.; Xu, S.; Cai, Z. Determination of Benzotriazoles and Benzothiazoles in Human Urine by UHPLC-TQMS. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2017**, *1070*,

(3) LU, J.; WANG, M. M.; WANG, Q.; LI, H. P.; YANG, Z. G. Determination of Benzotriazole and Its Derivatives in Aqueous Sample with Air-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography. *Chinese J. Anal. Chem.* **2018**, *46*

(4) Cortés, J. E.; Martín, A.; Calderón, C. G.; Montellano, L. Informe Final. TC1003.1 Remoción de Contaminantes Emergentes de Importancia Ambiental y Sanitaria. Segunda Etapa. **2010**, 88.

(5,6) United States Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suitetm-estimation-program-interface. (Consultado Enero 18,2021)

IBUPROFEN–, NAPROXEN–β–CYCLODEXTRIN INTERACTIONS IN WATER AND CCl4. A THEORETICAL STUDY.

Elvira Valencia-Gil*, Patricio Limon, Rodolfo Gómez-Balderas
Lab. de Fisicoquímica Analítica, FES-Cuautitlán, UNAM, Cuautitlán Izcalli, Edo. Mex., México.
elvira.valencia.gil@gmail.com

Abstract: Cyclodextrins have been used as carrier agents for many diverse types of drugs. In this work, two anti-inflammatories are specifically studied: naproxen and ibuprofen. Since both are practically insoluble in water, it is of great interest to modify their properties by combining them with cyclodextrins. Based in Density Functional Theory and using of two different functionals namely B97D and M062X, we carried out calculations to optimize the geometry in ibuprofen, naproxen, β-cyclodextrin and their complexes to study the interactions responsible for the formation of complexes. We compare the thermodynamic properties in H2O and CCl4, comparison between methods and against experimental data is also discussed. Ionization of guest molecules proved to make a significant impact in the formation of the complexes.

***Keywords*:** β-cyclodextrin, interactions, inclusion complex, naproxen, ibuprofen.

Introduction

β-Cyclodextrin (βCD) is a cyclic oligosaccharide made up of glucopyranose α-D molecules, joined by bonds α-(1,4), containing 7 units in their structure1. The type of arrangements and interactions that exist between the units of glucose in CDs bestow them a cone conformation with a hydrophilic surface; on the other hand, on the inside, it contains secondary groups that bestow them a hydrophobic character. This type of macrocyclic ring ease it use as a host molecule in the formation of a so-called inclusion complex2. These complexes usually cause favorable changes in the physicochemical properties of the drug such as, solubility, dissolution rate, stability, and bioavailability3. It has been proved that the size of the cavity has significant importance on the possibility of inclusion complex formation, as well as the medium in which the complex is made4. Thus, in this project we studied the interaction forces that lead to a complexation of an anti-inflammatory drug such as ibuprofen (IBP) and naproxen (NAP), with a cyclodextrin and their thermodynamic properties in different solutions. For this project, Density Functional Theory (DFT) was used to carry out the study of the inclusion complexes with cyclodextrins and two types of anti-inflammatory drugs: ibuprofen and naproxen.

Results and discussion

From the thermodynamic results we can calculate the Gibbs free energies of the complexes (Table 1). Those were obtained using the following equation: $\Delta G_{incls} = \Delta G_{comp} - (\Delta G_{CD} + \Delta G_{guest})$.

Likewise, the structures of the optimized inclusion complexes were obtained and can be observed in the Electrostatic Potential Surface maps (Figure 1 and 2).

Table 1. Inclusion Gibbs energies (kJ/mol) for ibuprofen-, naproxen-β-CD anions and neutral structures, water and CCl_4 for the two different methods.

		Inclusion in H_2O		Inclusion in CCl_4	
Functional	**Complex**	**wide**	**narrow**	**wide**	**narrow**
B97D	IBP^-	-77.21	- 76.60	-183.95	-103.02
	NAP^-	-125.80	-78.96	-215.77	-113.16
M06-2X	IBP^-	-21.68	-27.28	-182.87	-63.71
	NAP^-	-58.84	-29.81	-147.11	-38.82
B97D	HIBP	-56.81	-69.39	-73.06	-57.89
	HNAP	-103.14	-63.95	-102.22	-75.23
M06-2X	HIBP	-7.51	-20.47	1.34	-3.54
	HNAP	-36.33	-7.79	-59.72	-28.90
Exp. (pH=7)	IBP^-	-22.90	--	--	--
	NAP^-	-15.90	--	--	--

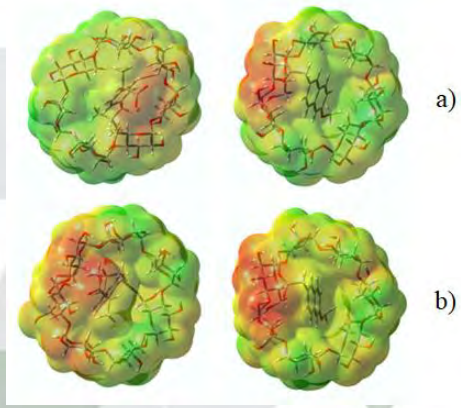


Figure 1. β-IBP-CD and β-NAP-CD anions in a) H_2O, b) CCl_4 respectively.

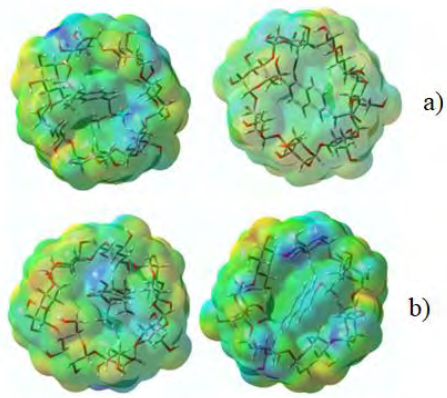


Figure 2. β-IBP-CD and β-NAP-CD in a) H_2O, b) CCl_4 respectively.

It is important to observe that the way the drug is introduced to the CD has a great influence in the complex conformation. In most cases they show higher spontaneity by introducing the anti-inflammatory drug in the cyclodextrin wider rim. It should be noted that the M06-2X method shows better agreement with the experimental data.

The inclusion complexes with the anionic form of the drugs present greater spontaneity regarding to neutrals, this is due to the polarization of the drug. Thanks to the charges of the anions

and the fact that they are in a polar environment, they gain energy, thus causing the drug to prefer to enter the cyclodextrin cavity. Another factor studied was the effect of the medium in complex formation, and it surely affects the spontaneity of the inclusion complex; a non-polar dissolution makes easier to form non-covalent interactions between the drug and the medium which leads to a deficient inclusion as in contrast with water.

Methodology

To address the optimization of the geometry of the βCD, as well as their complexes, the following considerations were taken. The structure of βCD was taken from the Protein Data Bank5, visualization using GaussView 5.06. The calculations were carried out with B97D and M06-2X and the basis set 6-31G(d,p), calculations were run using G097. Solvent effects (water and carbon tetrachloride) were considered with SMD. The complexes correspond to the inclusion of the neutral and anionic forms of IBP and NAP, either through the wide or the narrow rim of the βCD.

Conclusions

The calculation of the thermodynamics for the inclusion complexes is a good way to synthesize and corroborate the processes that influence their formation. The difference in association between drugs and βCD is determined by IBU and NAP properties, as well as the size of the ring. When comparing the inclusion energies of the different media and the two types of cyclodextrins where the complexes formed were simulated, it is evident, that although the properties in all of them are modified, the width of the cavities and the interactions with the medium have a crucial role in the constitution of a stable complex. Thanks to these values we can affirm that the most spontaneous are those formed in the base of the βCD.

Acknowledges: PAPIIT-IN 221621 and LANCAD UNAM-DGTIC-058, for financial support.

References

1. Liu, P.; Zhang, D.; Zhan, J. *The Journal of Physical Chemistry A,* **2010**, vol. 114, no 50, p. 13122-13128.
2. Martínez Cruz, N. *Tecnológico de Estudios Superiores de San Felipe del Progreso*. **2013**, 15-20
3. Bekers, O., Uijtendaal, E. V., et. al. *Drug Development and Industrial Pharmacy.* **1991**, 17(11), 1503–1549.
4. Jin, Zheng-Y. *Chemical Industry Press.* **2013**, pp 1-5.
5. Protein data bank: Castiglione, F.; Ganazzoli, F.; Malpezzi, L.; Mele, A.; Panzeri, W.; Raffaini, G. Beilstein J. *Org. Chem.* **2017,** *13,* 714–719.
6. Frisch, M. J. et.al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., **2016,** Wallingford CT.
7. Frisch, M. J. et.al. GaussView 5, Version 5.0, Gaussian, Inc., **2009,** Wallingford CT.

QUATERNIZATION OF POLYSULFONE FOR ANION EXCHANGE MEMBRANES FUEL CELL APPLICATIONS

Salazar-Gastélum, Luis[(1)]; Beltrán-Gastélum, Mara[(1)];Salazar-Gastélum, Moises[(1),(2)*], Pérez-Sicairos, Sergio[(1)*]

[(1)]*Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e Investigación en Química. Email: sperez@tectijuana.mx*

[(2)] *Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Posgrado en Ciencias de la Ingenieriía*

Abstract: The anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) and alkaline water electrolyzer (AWE) are key technologies in energy storage/conversion devices, providing energy and hydrogen, respectively. Both technologies are in a development stage and are an attractive choice to generate energy without pollution issues. In this work, quaternized polysulfone with different degree of quaternization was used as ionomer and membrane evaluated for the performance in the oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen oxidation reaction (HOR) for ionomer application in the case for membrane; quaternized polymers were characterized by swelling ratio, ion exchange capacity and water uptake

Keywords: Anion Exchange Process, Ionomer, Membrane.

Introduction

The main strategy for the energy policies around the world consists in the incorporation of clean electrical energy from renewable resources in the electrical energy network. However, the generation rate for the renewable resources is relatively unpredictable, depending upon several factors, such as the season, the weather, orography, the availability of the resource (tidal, wind, solar, chemical), etc. [1,2]. Alternatively, electrical energy can be transformed into mechanical and chemical energies and storage them for later usage. From mechanical point of view, compressed air and hydro storage systems are the main options commercially available. On the other hand, the storage of electrical energy by either chemical or electrochemical route involves several devices, such as batteries, electrolyzers and fuel cells. Among fuel cell technology, there are solid oxide fuel cell (SOFC), enzymatic fuel cell (EFC), proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), and anionic exchange membrane fuel cell (AEMFC). From all available technologies, PEMFC and AEMFC emerges as the most attractive options, because the low operation temperature, flexibility of the fuel, etc. The reactions that take place in those devices are the oxygen reduction reaction (ORR) and the hydrogen oxidation reaction (HOR). In this work two main component for AEMFC were studied, first membrane is the electrolyte also is responsibly to avoid crossover contamination also has to transport OH^- from cathode to anode. On the other hand ionomer was sintethyzed in order to

studying ORR and HOR behavior compared to Aemion® that is one of commercial ionomer used recently.

Results and discussion

In order to study the thermal stability, TGA and DTG were performed. **Figure 1** shows for PSf only one decomposition step (»557 °C), due to decomposition of the skeleton chain of the polymer. PSf-Cl shows two decomposition steps, (i) at 340 °C, attributed to the desorption of the chloromethyl groups, and (ii) at 510 °C, similar to the decomposition of the skeleton chain of the bare PSf, shifted to lower temperature values. For polymer with quaternized ammonium groups, three decomposition stages were observed, (i) at 185 °C in both polymers (with a weight loss of 10% and 14.9% for PSf-60-N and PSf-130-N, respectively), corresponding to desorption of ammonium groups, as reported by Zhang [3], (ii) at 300 °C, related to the decomposition of the non-substituted chloromethyl groups and (iii) at 500 °C, related to the decomposition of main skeleton of polymer.

Is important to point out that the percentage of weight loss of the quaternized ammonium polymers corresponds to the % w/w of groups present in the polymer chain, which is consistent with relationships of the functionalization degree. The images show the elemental analysis for sulfur and nitrogen. Sulfur as a constituent element of PSf and nitrogen as an element of the substituent groups incorporated into the backbone of polymer structure. From this analysis it was possible to establish the N / S ratio as an indicator of the amount of N atoms incorporated in both PSf-60-N and PSf-130-N materials. These relationships are congruent with the functionalization degree, reaching a higher value for PSf-130-N (5.6 atom.%/atom.%) than PSf-60-N (4.03 atom.%/atom.%).

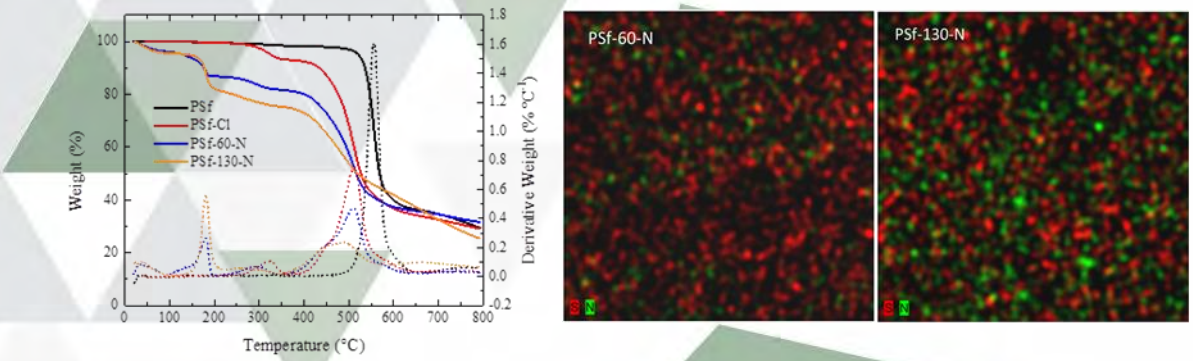


Figure 1. Thermograms of pristine PSf and modified PSf. Heating rate: 20 °C min^{-1} and nitrogen atmosphere.

Materials and methods

In a round bottom flask, 10 g of pellets PSf (Sigma Aldrich, M_w 35,000) was dissolved in chloroform (Meyer, 99.8%) under magnetic stirring. Then 6 g of paraformaldehyde (Sigma Aldrich, reagent grade) was added, afterwards 700 μL of tin chloride (IV) (Sigma Aldrich, 98.0%) were added dropwise to the suspension. Finally, 30 mL of chlorotrimethylsilane (Sigma Aldrich, 98.0%) were added dropwise following methodology reported by Avram and co-workers [4]. Once the reaction was finished, the solution was precipitated into cold methanol under stirring, the white powder was collected by filtration and washed with methanol several times and dried at 50 °C in a vacuum oven, this solid is the PSf functionalizated with CH_2Cl groups (PSf-Cl). For quaternization, 1.5 g of the PSf-Cl was dissolved into *N*-methyl-pyrrolidone (NMP) (Sigma Aldrich, 99.0%) by magnetic stirring in a round bottom flask, then 1 mL of triethylamine (TEA) (Sigma Aldrich, 99.0%) was added and refluxed at 80°C by 24 h, in order to replace the Cl with the amine groups. The solution was precipitated in diethyl ether (Fermont, anhidride grade) several times and washed with ethyl acetate (Fermont, 99.5%). A brown powder (PSf-N) was obtained and it stored in a vacuum oven at 40 °C for further analysis.

Conclusions

It is evident that the functionalization degree plays an important role for the transport of OH- ions, this is due to the fact that there is a higher quantity of quaternary ammonium groups, which is confirmed by all the characterizations techniques. In addition, TG analysis showed a decomposition step at approximately 180 °C, due to the decomposition of ammonium groups attached to the backbone of PSf, and this weight loss get higher when functionalization degree increases.

References

(1) Akinyele, D. O.; Rayudu, R. K. Review of Energy Storage Technologies for Sustainable Power Networks. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **2014**, *8*, 74–91.
(2) Twidell, J.; Weir, T. *Renewable Energy Resources*; Routledge, 2006.
(3) Zhang, B.; Li, L.; He, G.; Gai, F.; Zhang, F. Imidazolium Functionalized Polysulfone Electrolyte Membranes with Varied Chain Structures: A Comparative Study. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 31336–31346.
(4) Avram, E.; Butuc, E.; Luca, C.; Druta, I. Polymers with Pendant Functional Group. III. Polysulfones Containing Viologen Group. *J. Macromol. Sci. Part A* **1997**, *34*, 1701–1714.

MİNİ-LİBRARY OF COPOLYMERS BASED ON AMİNO-CONTAİNİNG MONOMERS AND PEGMAS: KİNETİC STUDİES AND REACTİVİTY RATİO

Quiñonez-Angulo, Priscila[(1)]; Hutchinson, Robin A[(2)]; Licea-Claverie, Ángel[(1)]; Saldívar-Guerra, Enrique[(3)]; Zapata-González, Iván[(3,4)]*

[(1)]Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química,, Tijuana, B.C., México Blvd. Industrial and Ave. ITT Tijuana s/n. [(2)] Department of Chemical Engineering, Dupuis Hall, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada. [(3)]Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo, 25294, Coahuila, México. [(4)] Catedrático CONACYT, Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química,, Tijuana, B.C., México. Email: ivan.zapata@tectijuana.edu.mx, zapata.ivan@gmail.com

Abstract: *Amino-containing monomers (TAMMs) like 2-(N,N-diethylamino)ethyl methacrylate (DEAEMA) and 2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) have frequently been used in the copolymerization with PEGMAs macromonomers in order to lead to biocompatibility and a pH/temperature-sensibility character in the final polymer, reports on their kinetic behavior has been so limited in the literature. We reported an analysis of the reactivity ratios and the effect of various conditions on those kinetic parameters.[1] The estimated reactivity relationships showed that as $r_1 \leq 1$ and $r_2 \leq 1$, copolymers with random configuration are expected for all cases. It can be concluded that the steric hindrance of the amino group affects the reactivity ratios and this effect is higher when the amine is less available and it is reduced as the PEG-side chains are extended from 9 to 23 units. Furthermore, the effect size of the EG-side chains on the copolymer composition and the EG-containing monomer consumption no shows a statistical difference when the comparisons of systems with long side-chain monomers respect to the shorter ones ($EEMA_1$ or $PEGMA_9$).*

Keywords: Bottlebrush copolymers, PEGMA, amino-containing monomer, reactivity ratios, transesterification.

Introduction

Tertiary amino methacrylates (TAMAs), such as 2-(*N,N*-diethylamino)ethyl methacrylate (DEAEMA) and 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA), have been used in the copolymerization with PEGMAs and its polymerization leads to biocompatibility and a pH/temperature-sensibility character.[2,3] However, the reports on their kinetic behaviors has been so limited in the literature. Recently, we estimated the reactivity ratios of poly(DEAEMA-*co*-$PEGMA_9$) in ethanol. The reactivity ratios were r_{DEAEMA}=0.81 and r_{PEGMA9}=0.73, assuming the formation of copolymer with non-ideal random sequence and azeotropic composition.[4] The aim of this research was to understand the effect on the reactivity ratios of copolymerization of TAMAs (DEAEMA and DMAEMA) and $PEGMA_n$ (n =1, 9 and 23 EG units) in terms of tertiary amine functionality, PEG side-chain length, and their interaction with the solvent.

Results and discussion

The hydrolysis of some TAMAs in water has been widely reported,[5] but information regarding the monomer instability in ethanol and other primary alcohols is scarce. Thus, the rate of DEAEMA and DMAEMA transesterification in ethanol was studied in the absence of polymerization, using ^{1}H-NMR to estimate the degree of relative alcoholysis (A_r). The DEAEMA and DMAEMA monomers exhibited similar A_r levels at reaction times below one. However, DEAEMA exhibited higher alcoholysis reactivity than DMAEMA after 120 min of reaction, producing approximately twice as much 2-(diethylamino)ethanol (17 and 7 mol%, respectively).[1] Therefore, the relative propensity of these TAMAs towards transesterification is DEAEMA > DMAEMA. Note that no by-products observed due to transesterification before 20 minutes of reaction at 70 °C. However, formation of ethyl methacrylate monomer, the second byproduct of the transesterification reaction, must affect the comonomer and copolymer compositions in the system at longer times.

We compare the polymerization rates and reactivity ratios for the TAMAs in the copolymerizations with $PEGMA_9$ and $PEGMA_{23}$: Set *A*: poly(DEAEMA-*co*-$PEGMA_9$) and poly(DMAEMA-*co*-$PEGMA_9$) and Set *B*: poly(DEAEMA-*co*-$PEGMA_{23}$) and poly(DMAEMA-*co*-$PEGMA_{23}$). The difference between the Set *A* and *B* is the number of EG units in the side-chains. Additionally, the system poly(BMA-*co*-$PEGMA_9$) is taken as a "reference" case, in which the BMA does not present amine functionality. The reactivity ratio for poly(BMA-*co*-$PEGMA_9$) $r_{BMA} = 0.55 \pm 0.13$ results to be the lowest value as compared to Set *A* of values. When the TAMA with the ethyl substituents is studied (DEAEMA), an increase in the reactivity ratio is observed, $r_{DEAEMA} = 0.79 \pm 0.07$. Furthermore, poly(DMAEMA-*co*-$PEGMA_9$) with methyl-substituents in the TAMA show a slight increase of the $r_{DMAEMA} = 0.83 \pm 0.01$ with respect to r_{DEAEMA} in the copolymerizations with $PEGMA_9$. The effect is larger when the reactivity ratios for $PEGMA_9$ were compared: they increase from 0.28 for BMA to 0.71 for DEAEMA and to 1.08 for DMAEMA. It is concluded that the amino functionality affects the reactivity ratios (as seen in the comparison between the BMA *versus* TAMA systems); however, an insignificant difference in the copolymer composition between the DEAEMA and DMAEMA copolymerizations was observed.

However, for poly(DEAEMA-*co*-$PEGMA_9$) the estimated value is $r_{PEGMA9} = 0.71 \pm 0.07$. These findings agree with previous reports that suggest a higher preference for the homo-propagation with respect to the cross-propagation when the PEG side-chain is extended from 9 to 23 units. The Mayo-Lewis curves of the two copolymer systems show different behaviors,

poly(DMAEMA-*co*-PEGMA$_9$) is always slightly enriched with PEGMA$_9$ and this is consumed throughout the range of conversion at any $f_{EG\text{-}n}$. Otherwise, poly(DMAEMA-*co*-PEGMA$_{23}$) shows an azeotrope point and the PEG-methacrylate composition drift as a function of conversion depends on the value of $f_{EG\text{-}n}$.

Materials and methods

Kinetic studies were carried out to study the synthesis of poly(DEAEMA-*co*-MMA), poly(DEAEMA-*co*-EEMA$_1$), poly(DEAEMA-*co*-PEGMA$_{23}$), poly(DMAEMA-*co*-PEGMA$_9$), poly(DMAEMA-*co*-PEGMA$_{23}$) and poly(BMA-*co*-PEGMA$_9$) via solution polymerization in ethanol, at 70 °C. ^{1}H-NMR spectra were recorded in a Bruker DRX 500 MHz spectrometer at room temperature. The low-conversion reactivity ratios were estimated using a non-linear least-squares method (*NLLS*). In the *NLLS* method the reactivity ratios for the Mayo-Lewis Equation were found by an optimization tool in Matlab 2015[a], using the *fmincon* minimization function.[6]

Conclusions

A copolymerization mini-library (9 systems) of TAMAs, PEGMAs, and alkyl methacrylates was reported. The degree of alcoholysis was estimated for DEAEMA and DMAEMA in ethanol at 70 °C via ^{1}H-NMR, resulting in that this side-reaction is faster in DEAEMA than DMAEMA, reaching 17% and 7% after 4 hours, respectively. A clear increment of the reactivity ratios was seen in the copolymerization of TAMA monomer in comparison with those estimated for BMA, using either PEGMA$_9$ or PEGMA$_{23}$ as comonomer, but no significant difference between the copolymer compositions for DEAEMA and DMAEMA systems was observed. Also, a non-significant effect was presented in the copolymer composition and the macromonomer composition drift in the TAMA copolymerizations with PEGMA$_9$ and PEGMA$_{23}$.

References

1. Quiñonez-Angulo, P.; Hutchinson, R. A.; Licea-Claverie, Á.; Saldívar-Guerra, E.; Zapata-González, I. *Polym. Chem.* **2021**, 5289–5302.
2. Wright, D. B.; Patterson, J. P.; Pitto-Barry, A.; Cotanda, P.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; O'Reilly, R. K. *Polym. Chem.* **2015**, 2761–2768.
3. Yusa, S. I.; Konishi, Y.; Mitsukami, Y.; Yamamoto, T.; Morishima, Y. *Polym. J.* **2005**, 480–488.
4. Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claverie, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. *Eur. Polym. J.* **2018**, 347–359.
5. Van De Wetering, P.; Moret, E. E.; Schuurmans-Nieuwenbroek, N. M. E.; Van Steenbergen, M. J.; Hennink, W. E. *Bioconjug. Chem.* **1999**, 4, 589–597.
6. MathWorks®. Fmincon https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html?lang=en (accessed 2020 -11 -11).

EFFECT OF PEG SİDE-CHAİN LENGTH ON POLYMERİZATİON OF PEGMAS VİA RAFT

Quiñonez-Angulo, Priscila[(1)]; St Thomas, Claude[(2)]; Maldonado-Textle, Hortensia[(3)]; Licea-Claverie, Ángel[(1)]; Saldívar-Guerra, Enrique[(3)]; Zapata-González, Iván[(3,4)]*

[(1)] Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química,, Tijuana, B.C., México Blvd. Industrial and Ave. ITT Tijuana s/n. [(2)] Cátedras CONACYT-CIQA, Departamento de Procesos de Polimerización, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140, Saltillo, 25294, Coahuila, México. [(3)] Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Procesos de Polimerización, #140, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, Saltillo, 25294, Coahuila, México. [(4)] Catedrático CONACYT, Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química,, Tijuana, B.C., México. Email: ivan.zapata@tectijuana.edu.m, zapata.ivan@gmail.com

Abstract: *A*s well known that the macromonomers with a poly (ethylene glycol) (PEG) side chain are ones of the most popular reagent used in diverse recent applications. In the polymerization of the PEGMA bottle-brushes, the estimation of the kinetic coefficients plays an important role, since it allows the design and optimization of the process, increasing the efficiency and guaranteeing its properties. However, this information is limited in the literature, compared to the high number of works on synthesis and applications of polymers using PEGMA. In this work, the kinetic study of the polymerization of PEGMAs (156, 500, and 1100 g mol^{-1}) was carried out via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) in ethanol at 70 °C using 4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoic acid (CDP) as a RAFT agent. The aim is the evaluation of the effect of the PEG side-chain length on the polymerization rate and the molecular weight characteristics (M_n and D). The analysis was carried out in two levels: 1) concentration of thermal initiation and 2) RAFT agent content.

***Keywords*:** bottle-brushes, kinetic studies, macro-RAFT

Introduction

There is no doubt that the macromonomers with a poly(ethyleneglycol) (PEG)-side chain are ones of the most popular reagent used in diverse recent applications, which include controlled drug delivery[1–3] and coatings for biosensors[4] and imaging agents[5–7] in biomedicine, emulsifiers in advance emulsion techniques. In the polymerization of the PEGMA *bottle-brushes*, the estimation of the kinetic coefficients plays an important role, since it allows the design and optimization of the process, increasing the efficiency and guaranteeing its properties. However, this information is limited in the literature, compared to the high number of works on synthesis and applications of polymers using PEGMA.

In this work, the kinetic study of the polymerization of PEGMAs (156, 500, and 1100 g mol-1) was carried out via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) in ethanol

at 70 °C. The aim is the evaluation of the effect of the PEG side-chain length on the polymerization rate and the molecular weight characteristics (M_n and D). The analysis was carried out in two levels: 1) concentration of thermal initiation and 2) RAFT agent content.

Results and discussion

For each $EEMA_1$, $PEGMA_9$ and $PEGMA_{23}$ polymerization set of RAFT polymerization, kinetics was performed varying $[CDP]_0$ and $[ACVA]_0$, one at a time, in the molar ratio $[M]_0$:$[CDP]_0$:$[ACVA]_0$. The effect of the $[ACVA]_0$ variation on the apparent kinetic rate constant (k_p^{app}) M_n and dispersity was studied. The conversion profiles increase when varying the EG units in the PEGMAs from 1 to 23 units. *Pseudo-first* order kinetics with respect to the monomer at conversions between 40 and 60% for all systems, in which the polymerization rate is given by $R_p = -k_p[M][P_{tot}] = -k_p^{app}[P_{tot}]$. A well fit between the experimental data and the $M_{n,\,theo}$ it was obtained for the ratio 10:1. M_n for the polymerization of $PEGMA_9$ increased linearly with conversion and for the monomer with the highest number of EG units, obtaining acceptable dispersities of less than 1.5.

Materials and methods

Polymerizations of $EEMA_1$, $PEGMA_9$, $PEGMA_{23}$ and monomers were carried out by a solution polymerization reaction via RAFT technique. In a typical experiment, varying the molar ratio of CDP and ACVA respect to monomer (M), reactions were carried out in ethanol (EtOH) at 70 °C. The reaction was placed in an inert atmosphere system with Ar bubbling throughout the entire reaction. The total reaction time was 24 to 48 h. ^{1}H NMR spectra was carried out using a Bruker DRX 500 MHz spectrometer at 30 °C in deuterated chloroform ($CDCl_3$). Size Exclusion Chromatography (SEC) were performed on a HPLC series 1100 instrument from Agilent Technologies at 40 °C. Analyses were conducted at a flow rate 1.0 ml min^{-1} in THF HPLC as eluent.

Conclusions

The polymerization of polymerizations of $EEMA_1$ and PEGMAs were carried out by a solution polymerization reaction via RAFT in ethanol at 70 °C for 24 h. The polymerizatios shows *pseudo-first* order kinetics with respect to the monomer up to 40% conversion. The M_n kinetics for PEGMAs shows that the [500:10:1] molar ratio exhibited linear monomer addition with respect to conversion and low dispersity throughout the reaction (Đ = 1.5 at 40% conversion). The effect of $[CDP]_0$ on the polymerization kinetics shows a *pseudo-first* order with respect to the monomer up to

500 min and k_p^{app} increases linearly with $[CDP]_0$ in the ratio of reagents. By varying the PEG units 1 to 23 units, a clear increase in the polymerization rate, with respect to the increase in EG units.

References

1. Jia, Q.; Li, Z.; Guo, C.; Huang, X.; Kang, M.; Song, Y.; He, L.; Zhou, N.; Wang, M.; Zhang, Z.; Fu, G.; Du, M. *Chem. Eng. J.* **2020**, November 2019, 124468.
2. Cazares-Cortes, E.; Espinosa, A.; Guigner, J. M.; Michel, A.; Griffete, N.; Wilhelm, C.; Ménager, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 31, 25775–25788.
3. Gonzalez-Urias, A.; Zapata-Gonzalez, I.; Licea-Claverie, A.; Licea-Navarro, A. F.; Bernaldez-Sarabia, J.; Cervantes-Luevano, K. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2019**, 110365.
4. Gupta, S.; Sharma, A.; Verma, R. S. *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **2020**, 69–75.
5. Illés, E.; Szekeres, M.; Tóth, I.; Farkas, K.; Földesi, I.; Szabó, Á.; Iván, B.; Tombácz, E. *Nanomaterials* **2018**, 10, 776.
6. Lee, H.; Lee, E.; Kim, D. K.; Jang, N. K.; Jeong, Y. Y.; Jon, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 7383–7389.
7. Lutz, J.; Ortel, E. **2008**, January.

SYNTHESİS, CHARACTERİZATİON AND BİOLOGİCAL ACTİVİTY OF SUBSTİTUTED CHALCONES AND ENONES ANALOGS

Chakroborty, Subhendu [(1)*]
[(1)] *School of Sciences, Auro University, Surat, Gujarat 394510, India*
Email: subhendu.cy@gmail.com

Abstract:
In an attempt to synthesize a new class of antimicrobial and antioxidant agents, a new series of o-hydroxy enones and chalcones were synthesized with appropriate chemical agents. All the synthesized compounds were assayed for their in vitro antimicrobial activity against two gram positive bacteria, Streptococcus mutans (MTCC 497) and S. pyogenes (MTCC 1926), three gram negative bacteria Vibrio cholerae (MTCC 3906), Shigella flexneri (MTCC 457), Salmonella typhi (MTCC 1252) and antifungal activity against Candida parapsilosis (MTCC 2513) by the Broth dilution method and in vitro antioxidant activity studies by metal chelating method, ABTS method, DPPH method and superoxide radical scavenging (SAS) method. The results indicate that the synthesized compounds possess good antimicrobial, and antioxidant activities.

Keywords: Aldol condensation,Chalcone, Enone, Antimicrobial, Antioxidant activity.

Introduction

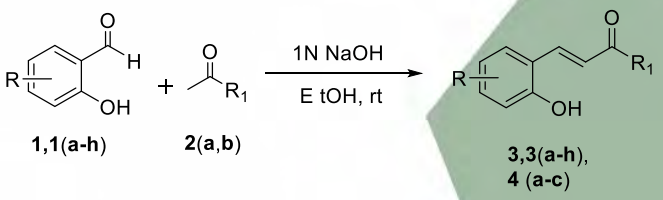
The treatment for microbial infectious diseases now a day's remains an important and tough task for researchers worldwide. Hence, the scientific communities are prominence the need for the search and discovery of new and more effective antimicrobial agents. Now days the aim of the researchers is to develop new motifs which are structurally modified from the basic structure and that can effectively inhibit the growth of microorganisms. Therefore, the basic pharmacophoric unit structure is altered by changing various functional groups which will bring different mode of action that could be beneficial for the treatment of microbial pathogens.[1]

Basically Chalcones (1,3-diphenyl-2-propen-1-one) are the biogenetic precursor of flavonoids abundant in edible plants in different chemical forms. Chalcone based natural and synthetic compounds possess a diverse array of biological activities such as antibacterial,[2] anticancer,[3] anti-tumour agent,[4] anti-inflammatory,[5] antifungal,[6] antioxidant agents,[7] cytotoxicity,[8] and antimicrobial.[9] Generally Chalcones were synthesised using the base catalysed Claisen–Schmidt condensation reaction or by the aldol condensation reaction.

Literature report reveals that o-hydroxy chalcones/o-methoxy chalcones shows a wide range of biological activities but till now much more attention has not been given for o-hydroxy enones. Seeing the growing interest of chalcones now days, a series of new o-hydroxy enones/ chalcones derivatives were synthesized and were evaluated for their antimicrobial and antioxidant activities.

Results and discussion

Various substituted o-hydroxy benzaldehyde 1,1(a-h) were stirred with acetone 2a/benzophenone 2b in the presence of a (1N) NaOH solution and in ethanol solvent at room temperature for 3-6 h provided compound 3,3(a-h), 4(a-c). This method has the advantages of easier work-up, mild reaction conditions and high yields, 81-94% (scheme 1).



1,1(a-h) **2(a,b)** **3,3(a-h), 4 (a-c)**

compd.	R	R^1	compd.	R	R^1
3	H	Me	3f	5-Cl	Me
3a	5-Br	Me	3g	4-OMe	Me
3b	3,5-dichloro	Me	3h	3-OMe	Me
3c	3-OEt	Me	4a	5-Br	Ph
3d	3-Br, 5-Cl	Me	4b	3,5-dichloro	Ph
3e	3,5-dibromo	Me	4c	3-OEt	Ph

Scheme 1. Synthesis of bioactive derivatives of *o*-hydroxy enones and chalcones.

Results of antimicrobial activity: It was observed that compound 3b showed high inhibitory activity against MTCC 497 and MTCC 1926. While investigating the antifungal activity, it was observed that compounds 3b, 3e showed highest MIC values against MTCC 2513.

Results of antioxidant activity: In particular compounds 3g with metal-chelating assay and 3f with DPPH assay showed the strongest scavenging activity. Importantly, the level of activity of these compounds is very close the level of ascorbic acid. In order to IC_{50} values 3g showed significant values as compared to used standard.

Materials and methods

The various substituted o-hydroxy enone and chalcone derivatives 3, 3(a-h), 4(a-c) were synthesized using substituted salicyaldehyde 1(a-h) as starting material. The starting material (200 mg, 0.8 mmol) was dissolved in acetone (5 ml) in a 50ml round bottmed flask, to this solution NaOH (1N, 1 ml) and ethanol (5 ml) was added and stirred the reaction mixture at room temperature. The progress of the reaction was monitored by TLC (n-hexane:ethyl acetate 6 : 1). Reaction was completed within 3-6h. After completion of the reaction the excess of acetone was removed by rotary evaporator then ice cold water was poured into the reaction mixture and was acidified with dil. HCl. The precipitate developed was filtered through the cintered funnel, washed with ice cold water twice, dried through vaccum to obtain the final product 3, 3(a-h). Same procedure was followed for the synthesis of remaining chalcone derivatives 4(a-c).

Conclusions

In summary, the objective of the present study was to synthesize and investigate the antimicrobial and antioxidant activities of the novel series of various substituted o-hydroxy enone and chalcone derivatives by adopting a simple and versatile synthetic methodology. From the bio-assay results, it was established that both enone and chalcone derivatives of compound 3, 3(a-h), 4 (a-c) showed noticeable in vitro antimicrobial and antioxidant activities. The most striking feature of the study is that compounds 3b, 3e and 4b exhibited excellent antimicrobial activity and 3h exhibited good antioxidant activity. Most of the synthesized compounds showed potent activity with low IC_{50} values, 3b having least IC_{50} value.

References

1. Sadashiva, M. P.; Mallesha, H.; Murthy, K. K.; Rangappa, K. S. *Bioorg. Med. Chem.,* **2005**, 15, 1811

2. Liu, X. L.; Xu. Y. J.; Go, M. L. *Eur. J. Med. Chem.,* **2008**, 43, 1681

3. Modzelewska, A.; Pettit, C.; Achanta, G.; Davidson, N. E.;Huang, P.; Khan, S. R. *Bioorg. Med. Chem.,* **2006**,14, 3491

4. Kumar, S. K.; Hager E.; Pettit, C.; Gurulingappa, H.; Davidson, N. E.; Khan, S. R. *J. Med. Chem.*, **2003**, 46, 2813.

5. Won, S. J.; Liu, C. T.; Tsao, L. T; Weng, J. R.; Ko, H. H.; Wang, J. P.; Lin, C. N. *Eur. J. Med. Chem.,* **2005**, 40 103.

6. Sivakumar, P. M.; Kumar, T. M.; Doble, M. *Chem. Biol. Drug Des.,* **2009**,74, 68

7. Bandgar B P, Gawande S S, Bodade R G, Gawande N M And Khobragade C N *Bioorg. Med. Chem.,* **2009,**17, 8168.

8. El Sayed, A. M. R.; Abd El Razek, F. H. H.; Saleh, S. Y. *Eur. J. Med. Chem.,* **2014**, 76, 517.

9. Tomar, V.; Bhattacharjee, G.; Kamaluddin, Kumar A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.,* **2007**,17, 5321.

ANÁLISIS DEL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ARCILLA EARTHENWARE MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE FIBRAS NATURALES

Aguilar-García, Omar [(1)] ; Young-Peraldi, Roberto [(1)]; Rios-Ponce Juan[(1)]; Ambriz-Torres Jael Madaí [(1)]; Contreras-Navarrete, José de Jesús [(1)*]

[(1)]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Morelia, División de estudios de Posgrado e Investigación: josecontrerasna@gmail.com

Abstract:

La producción artesanal se basa en la transformación de materias primas naturales, donde no se requiere el uso de tecnología avanzada, pero es fundamental aplicar conocimientos, saber manejar eficientemente el proceso y tener un gran compromiso para que se sigan conservando. Capula, Michoacán, es uno de los pueblos que contribuyen al atractivo cultural y turístico, se caracteriza por su diversidad y actividad artesanal en barro. Sin embargo, gran parte de los productos sufren agrietamiento y fractura debido a esfuerzos mecánicos a los que están expuestos. En este estudio se llevó a cabo un refuerzo en material arcilloso eathenware con la incorporación de fibras naturales y defloculante, mediante el método de mezclado con agitación mecánica. A través SEM se observó la dispersión uniforme de fibras naturales en la arcilla, lo cual contribuyó al mejoramiento del módulo de flexión del material final.

Keywords: arcilla, fibras naturales, material compuesto.

Introducción

A 25 kilómetros de la ciudad de Morelia, Michoacán se encuentra la comunidad de Capula, perteneciente a la antes mencionada ciudad Capital. En dicha comunidad se tiene datos de que al menos 200 familias viven del oficio de la alfarería y particularmente de elaborar las famosas catrinas, las cuales son conocidas a nivel nacional e internacional [1]. Para la elaboración de las artesanías la materia prima principal es la arcilla debido a la alta disponibilidad, nulidad en el costo y de fácil acceso. A pesar de estas razones los productores se han enfrentado con diversas situaciones que afectan directamente al producto terminado las cuales están relacionadas a la manipulación de las catrinas lo que provoca diversas deficiencias de estructura. A raíz de esta situación han surgido diferentes propuestas para aminorar la presencia de fallas estructurales desde recubrimientos hasta un mejor diseño de empaque, sin embargo, esto ha traído consigo un incremento significativo en el costo de elaboración para el artesano lo que económicamente resulta ser inviable [2-3].

Por lo anterior, en el presente proyecto se analizan las mejoras en el comportamiento mecánico de la arcilla empleada para la elaboración de catrinas mediante la adición de fibras naturales (obtenidas del coco) a través de un diseño de experimentos de Taguchi [4-5].

Materiales y métodos

Para la fabricación de las probetas, a la arcilla utilizada se le adicionaron 4 % de fibras de coco, variando las concentraciones de defloculante (polimetacrilato de sodio). Para una mejor dispersión de los materiales de refuerzo (fibras naturales) se empleó agitación mecánica (rpm estimadas), con tiempos de 30 y 45 minutos. Una vez que el proceso de agitación mecánica concluyó la mezcla fue vaciada en moldes de Yeso para conformar barras de rectangulares con las siguientes con medidas de 110 x 25 x 5 mm. La tabla 1 muestra el arreglo ortogonal L4 de Taguchi que sirvió para establecer las condiciones experimentales. Una vez obtenidas las probetas, estas fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), así como también fueron ensayadas mecánicamente, mediante el uso de equipo ultrasónico.

Tabla 1. Condiciones experimentales acorde al arreglo ortogonal L4.

Probeta	Tiempo de agitación (minutos)	Concentración de defloculante (%)
Probeta 1	30	2
Probeta 2	30	3
Probeta 3	45	2
Probeta 4	45	3

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos a través de Microscopía Electrónica de Barrido fue posible observar la dispersión de fibras en la matriz de arcilla como se muestran en la figura 1(a y b).

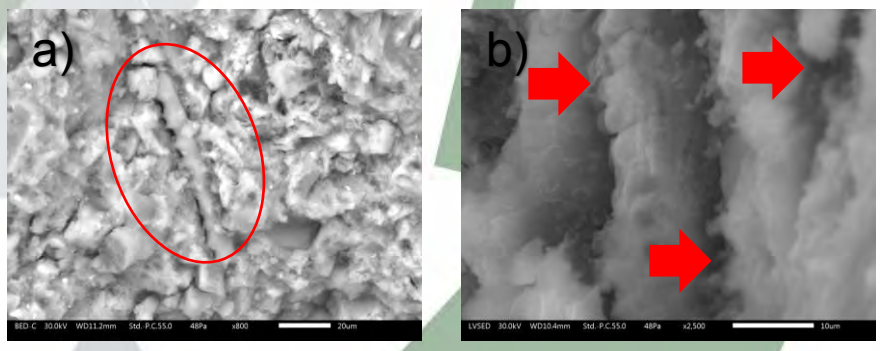


Figura 1. La figura 1(a) muestra la presencia de fibras de forma longitudinal en la matriz de arcilla, la figura 1(b) muestra la presencia de fibras de forma transversal.

Una vez que se sintetizaron las probetas, fueron acondicionadas con la finalidad de conocer los valores del módulo de elasticidad, mismas que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Resultados obtenidos después del estudio ultrasónico para el módulo de flexión

Probeta	Módulo de Flexión (GPa)
Probeta 1	11.25
Probeta 2	47.81
Probeta 3	11.32
Probeta 4	41.49

Conclusiones

- La agitación mecánica demostró ser eficiente para lograr una consistencia similar a la que emplean los alfareros en el procesamiento y manipulación de la arcilla.
- La agitación mecánica facilitó la dispersión de las fibras naturales en la matriz cerámica, lo cual se comprobó mediante SEM. La distribución uniforme de fibras, contribuye al mejoramiento de propiedades mecánicas.
- Los resultados de las pruebas mecánicas permitieron comprobar que al añadir una mayor cantidad de defloculante fue posible aumentar el módulo de flexión, lo que proveería a las catrínas de mejores condiciones para su manipulación.

Agradecimientos

Tecnológico Nacional de México, Campus Instituto Tecnológico de Morelia y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por las facilidades otorgadas para el desarrollo del presente proyecto.

Referencias

1. Bedolla, Fabricio Guzmán, María Soledad Ramírez Flores. " *ISSN 2168-0612 FLASH DRIVE ISSN 1941-9589 ONLINE* **2013**, 1212.
2. Ruiz, MDI Mónica Itzel Sosa. *UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO*, **2014.**
3. Botero, M. G., Álzate, C., Márquez A., Jaramillo F., Restrepo J.W.,. *LatinAm. Metal. Mater*. S1(2). **2009.** 565-573.
4. Mahapatra, S. S., and Amar Patnaik. *Materials & Design 30.8* **2009** 2791-2801.
5. Sadat-Shojai, Mehdi, Mohammad-Taghi Khorasani, and Ahmad Jamshidi. *Journal of Crystal Growth* 361. **2012** 73-84.

Diseño, síntesis y evaluación in silico, in vitro e in vivo de derivados de benzimidazolonas como potenciales compuestos en el uso del control de glucosa en sangre

Santos-Ballardo, Cress Lumadhar [(1)]; Picos-Corrales, Lorenzo A. [(2)], Rendon-Maldonado, José Guadalupe [(1)], Sarmiento-Sánchez, Juan Ignacio [(2)], Montes-Ávila, Julio; Osuna-Martínez, Lorenzo Ulises [(1)]*

[(1)] Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Blvd. De las Américas S/N, campus Culiacán, 80040 Culiacán Sinaloa, México. Email: ulises.osuna@uas.edu.mx

[(2)] Facultad de Ingeniería Culiacán, Universidad Autónoma de Sinaloa, Blvd. De las Américas S/N, campus Culiacán, 80040 Culiacán Sinaloa, México

Resumen

En el presente trabajo se abordarán resultados relacionados a un estudio de barrido de derivados de bencimidazolonas con potencial uso en el control de glucemia. Para esto, se realizaron pruebas de acoplamiento molecular y estudios predictivos de actividades biológicas, toxicológicas y fisicoquímicas (*in silico* lo que servirá para delimitar el proceso de síntesis mediante irradiación por microondas. Como resultados, se diseñaron 48 bencimidazolonas, de los cuales 16 presentaros los mejores resultados en el perfil *in silico*, siendo estos compuestos los que se tomaran en cuenta para la síntesis. De la misma forma, se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción para la generación de bencimidazolonas las cuales fueron: temperatura 130°C, tiempo de 20 minutos y dimetilformamida (DMF) como solvente en la reacción, obteniendo rendimientos de hasta 90%.

Palabras clave

Bencimidazolonas, *in silico*, Acoplamiento molecular, ensayo bioinformático

Introducción

La hiperglucemia, es un proceso fisiológico donde los niveles de glucosa en el organismo sobrepasan los niveles considerados normales (80-100 mg/dl), este estado es considerado normal después de la ingesta de alimentos y es controlado por hormonas reguladoras como la insulina. Cuando existen alteraciones en la producción y acción de estas hormonas, los niveles altos de glucosa pueden mantenerse por tiempos prolongados derivando a enfermedades; siendo estas enfermedades de gran impacto en salud pública (Colwell, 2011). Una de las estrategias para contrarrestar los efectos ocasionados por la hiperglucemia es el diseño y generación de compuestos farmacológicos mediante el uso de herramientas *in silico*, asegurando sus efectos mediante diferentes mecanismos, ya sea inhibiendo o activando moléculas de interés como α-glucosidasa, α-amilasa, glucocinasa y SUR1 (Ripphausen, Nisius, y Bajorath, 2011; Gomez-Peralta y col., 2018). Ante esto, en nuestro grupo de investigación, propone el diseño, síntesis y evaluación preclínica de derivados de bencimidazolonas (los cuales, según reportes en la literatura presentan efectos antihiperglucemiantes e hipoglucemiantes; además de presentar similitud estructural que fármacos

comerciales como sulfonilureas) contra los blancos terapéuticos antes mencionados (Liang, Zhao, Gong, Jiang, y Zhang, 2019; Xu, Long, Song, y Xu, 2019).

Materiales y métodos

Los derivados de benzimidazolonas se diseñaron según sustituyentes y estructuras de importancia para el control de glucemia reportados en la literatura; estos compuestos se analizaron por acoplamiento molecular contra las estructuras cristalizadas de los blancos terapéuticos α-glucosidasa (PDB ID: 5NN8 con 2.45 Å de resolución), α-amilasa (PDB ID: 5E0F con 1.4 Å de resolución), glucocinasa (PDB ID: 3IMX con 2 Å de resolución) y SUR-1(PDB ID: 6PZ9 con 3.65 Å de resolución); de la misma forma el análisis bioinformático de predicción de actividades biológicas y toxicológicas se realizó mediante los programas Pharmaexpert, AdmetSAR y SwissADME para observar la probabilidad de presentar este tipo de actividades. Los compuestos con mejor actividad en este ensayo *in silico* serán sintetizados por irradiación con microondas; para esto se usó anhidrido isatóico como compuesto limitante, a estos compuestos se les adicionará azida de trimetilsilano para generar los derivados de bencimidazolonas. Para encontrar las condiciones óptimas de reacción; se realizó una estandarización de la ruta de síntesis modificando parámetros de temperatura, tiempo y disolvente utilizado.

Resultados y discusión

Se diseñaron 48 derivados de bencimidazolonas divididos en dos familias (sulfonil y aril). Estos compuestos fueron evaluados de manera *in silico* mediante un análisis de acoplamiento molecular contra α-glucosidasa, α-amilasa, glucocinasa y SUR1, obteniendo valores de energía de enlace (ΔGb) entre -7.9 hasta -12.3 Kcal.mol^{-1}, siendo la mayoría de estos valores similares o mejores que el fármaco de referencia acarbosa, glibenclamida, tolbutamida y dorziaglatina; a su vez, el análisis del tipo de interacciones formadas en los sitios activos de las enzimas, mostraron enlaces del tipo hidrogeno, electrostáticos e hidrofóbicos con al menos 2 de los 3 aminoácidos catalíticos o algún aminoácido de relevancia biológica como Glu, Asp, Val, Arg y Ala. En la actualidad, se han realizado algunos estudios de esta índole de compuestos heterocíclicos con similitud estructural a los compuestos evaluados en este proyecto, tal es el caso lo reportado Aispuro-Pérez y colaboradores en 2019 y Kadhse y colaboradores en 2020, evaluaron derivados de iminas y sulfonamido-benzamidas, encontrando como resultados valores de energía de enlace de -6 a -11.0 Kcal·mol-1; además de reportar la interacción del tipo hidrógeno, electrostáticas e hidrofóbicas con aminoácidos como Asp. Glu, Arg, entre otros (Aispuro-pérez y col., 2019; Khadse y col., 2020). Al

comparar estos resultados, se observa que los valores de ΔG de los derivados de bencimidazolonas son mejores que las reportadas estos autores, lo cual puede deberse a la gran cantidad de enlaces formados con los aminoácidos catalíticos de la enzima. Posteriormente se realizó la caracterización de la ruta de síntesis de la estructura base de las benzimidazolonas, mediante la variación de parámetros de temperatura (intervalo de 100-140 °C), tiempo de reacción (5-25 minutos) y el uso de disolvente en la ruta (uso de solventes no polares, polares próticos y apróticos); obteniendo como condiciones óptimas una temperatura de 130°C por 20 minutos y utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente en la reacción. Con las condiciones óptimas establecidas, se evaluó la viabilidad de esta propuesta de síntesis para derivados de bencimidazolonas utilizando diferentes halogenuros de alquilo como sustituyentes compuestos en las posiciones 2 y 3 del anillo aromático de la bencimidazolona se llevó a cabo la síntesis de 10, con rendimientos de 36 a 91%. La estructura química del compuesto base se confirmó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) en modalidad de ionización positiva y por resonancia magnética nuclear (RMN) de protón.

Conclusiones

De los 48 derivados de bencimidazolonas, 16 serán sintetizados debido a la posible interacción con al menos 3 de los blancos terapéuticos evaluados; además del potencial uso en el control de glucemia mostrado en los ensayos bioinformáticos (PASS, ADME y ADMETSAR), también se estableció una metodología síntesis de derivados de bencimidazolonas mediante irradiación por microondas, utilizando como parámetros óptimos el uso de DMF como disolvente en la reacción, temperatura de 130°C por un tiempo de 20 minutos, donde se sintetizaron 10 compuestos con porcentajes de rendimiento de producto obtenido que van de 35 a 90 %

Bibliografía

Aispuro-pérez, A., López-ávalos, J., García-páez, F., Picos-corrales, L. A., Ochoa-terán, A., Montaño, S., … Sarmiento-sánchez, J. I. *Bioorganic Chemistry*, **2019**., 103491

Colwell, J. A. (2011). Type 2 Diabetes, Pre-Diabetes, and the Metabolic Syndrome. *Jama*, *306*(2).

Khadse, S. C., Amnerkar, N. D., Dighole, K. S., Dhote, A. M., Patil, V. R., Lokwani, D. K., … Chatpalliwar, V. A. Journal of Molecular Structure, **2020**., 1222, 128916.

Menteşe, E., Güven, O., Çalışkan, N., & Baltaş, N. Journal of Heterocyclic Chemistry, **2021**., 58(6),

Ripphausen, P., Nisius, B., & Bajorath, J. Drug Discovery Today, **2011**, 16(9–10), 372–376. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2011.02.011

SÌNTESIS DE HETEROCICLOS PEPTÌDOMIMÉTICOS VÌA LA ESTRATEGIA RMC-I/POST-TRANSFORMACIÓN

Sandra C. Ramírez-López[(1)] and Rocío Gámez-Montaño[(1)]*

[(1)] *Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Gto., México. rociogm@ugto.mx.*

Abstract: Una serie de 2,5-Dicetopiperazinas (DKPs) fueron sintetizadas vìa un proceso one-pot atravès de una estrategia RMC-I/post-transformaciòn. El uso de componentes ortogonales permite incrementar el potencial sintético de la RMC-I, y acceder a plataformas sintéticas, con las cuales es posible obtener heterociclos peptidomimeticos privilegiados via una reaccion de lactamización.

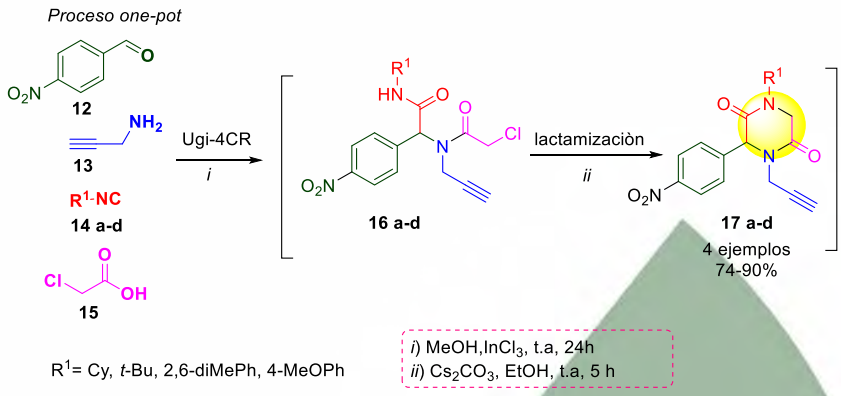
***Keywords*:** 2,5-dicetopiperazinas (DKP's); Ugi-4CR/lactamización; peptidomiméticos.

Introducciòn

Las 2,5-Dicetopiperazinas (DKP) son péptidos cíclicos naturales pequeños, las cuales se encuentran presentes en una amplia variedad de productos naturales. Este heterociclo-peptidomimético privilegiado (PHP) juega un papel vital en el descubrimiento de fármacos, ya que exhibe propiedades biológicas como antiinflamatorio, antitumoral, neuroprotector, ansiolítico y antiviral[1]. La mayoria de las sintesis para la obtenciòn de las DKP implican la ciclación de un éster dipéptido, la ciclación inducida por escisión o la ciclación intermolecular de derivados α-haloacilo de aminoácidos. Estos métodos generalmente emplean condiciones de reacción poco amigables con el medio ambiente, como altas temperaturas y reactivos tóxicos.

Las reacciones multicomponente (MCR) han demostrado ser una herramienta eficaz en la síntesis orgánica. Particularmente, las reacciones multicomponente basadas en isonitrilo (IMCR), como las reacciones de Ugi y Passerini, son las más utilizadas para sintetizar peptidomiméticos ya que dan acceso a péptidos lineales y estructuras similares a depsipéptidos. La estrategia RMC/ post-transformación , a través de la Ugi-4CR seguida de ciclización, es la alternativa más eficaz para sintetizar peptidomiméticos cíclicos como las DKP.[2] La síntesis de 2,5-DKP a través de la estrategia RMC/ post-transformación requirió procesos adicionales como la desprotección y la ciclación en condiciones ácidas y / o básicas, utilizando disolventes no ecológicos.[3-6]

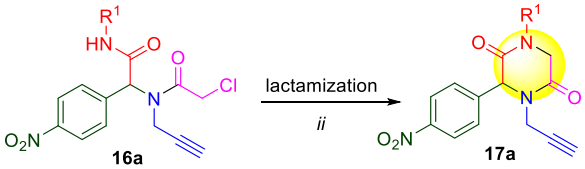
A pesar de las multiples investigaciones existentes para la preparación eficiente de DKP's, la mayoría de los métodos reportados requieren tiempos de reacción prolongados, altas temperaturas, reacciones de desprotección y ciclación. Recientemente el uso de RMC-I para la sìntesis de DKP's ha sido màs re`prtada, por el ejemplo Marccacini et al. reportaron la síntesis asistida por ultrasonido en dos pasos de DKP a través de Ugi-4CR seguida de una reacción de ciclación en condiciones básicas[7]. Otro ejemplo es el reportado en 2008 por Naliapara et al. los cuales reportaron una síntesis eficiente de DKP's usando condiciones básicas suaves y sin catálisis a 100 ºC[8]. En el presente trabajo reportamos la sìntesis *one-pot* de PHP (DKP's). El uso de una amina y ácido carboxílico bifuncionales dio como resultado un producto de Ugi altamente funcionalizado el cual permitió llevar a cabo un proceso de post-transformación (lactamización) (Esquema 1).



Esquema **1.** Síntesis de *bis*-heterociclos peptidomiméticos via Ugi-4CR/lactamización.

Resultados y discusiòn

Se optimizaron las reacciones de lactamización y Ugi 4-CR individualmente antes de proceder a la síntesis one-pot. Inicialmente se utilizaron las condiciones de reaccion Ugi-4CR reportadas por nuestro grupo de investigación. [9] La formación del producto Ugi-4CR (16a) se realizó mediante la mezcla de 4-nitrobenzaldehído (12a), propargilamina (13), el correspondiente isonitrilo (14 a-d) y ácido cloroacético (15) usando $InCl_3$ en MeOH a temperatura ambiente. Posteriormente, el producto de Ugi (16a) se sometiò a lactamización sin base pero no se obtuvo el producto objetivo, posteriormente se utilizaron bases inorgánicas para llevar a cabo la ciclación del producto de Ugi para obtener la DKP (17a). El uso de una base nucleófila fuerte dio como resultado la descomposición de la mezcla de reacción. Cuando se utilizo Cs_2CO_3 como base resultó en una conversión completa de (16a).

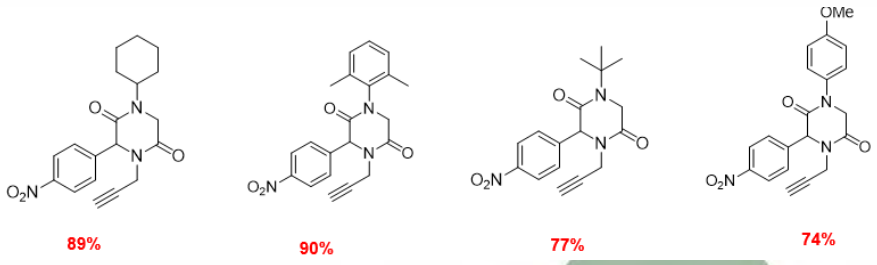


Entry	Base	Solvent	Time (h)	Source Energy	Temperature (°C)	conversion
1	------	EtOH	3	r.t	25	n.c
2	------	EtOH	3	r.t	60	n.c
3	------	EtOH	1	Microwave	60	n.c
4	KOH	EtOH	1	r.t	25	Decomp
5	**$CsCO_3$**	**EtOH**	**5**	**r.t**	**25**	**77**

n.c = no conversión, decomp = decomposición

Las condiciones optimizadas se utilizaron para sintetizar una serie de cuatro DKP altamente funcionalizadas (Esquema 2). La versatilidad de la metodología desarrollada se examinó utilizando isonitrilos con diferente naturaleza estructural y electronica, y dos reactivos ortogonales (amina y ácido carboxílico). Los productos (17a-d) se obtuvieron con rendimientos de moderados a buenos (74-90%). Los productos se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice para

proporcionar los productos deseados, la estructura del producto aislado se confirmó mediante ^{1}H y ^{13}C NMR.



Esquema 2. DKP's altamente funcionalizadas.

Materiales and metodos

A una solución de MeOH anhidro 0,5 M, se añadió 4-nitrobenzaldehído (50 mg, 1 mmol), propargilamina (1 mmol) se agitó durante 5 minutos seguido de la adición de $InCl_3$ (10% en moles), el correspondiente isonitrilo (1 mmol) y ácido monocloroacético (1 mmol), se agitó durante 24h a temperatura ambiente hasta que se observó la finalización de la reacción en TLC. Posteriormente, el disolvente se evaporó al vacío en el mismo tubo el producto seco (producto de Ugi) se disolvió en EtOH (1 M) y se adicionó Cs_2CO_3 (1.5 equiv.). La mezcla de reacción se agitó durante 5 h para completar la reacción de ciclación inducida por la base y monitorizarla en TLC. Posteriormente, el EtOH se evaporó al vacío y el crudo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para proporcionar los productos 17 a-d.

Conclusiones

Se sintetizó una serie de cuatro nuevas DKP mediante un proceso one-pot mediante la estrategia de RMC-I/post-transformación con rendimientos buenos a excelentes (74-90%). El uso de los materiales de partida ortogonales permite obtener moléculas altamente funcionalizadas de interés en química medicinal, las cuales podrian ser utilizadas como plataformas sinteticas pot para acceder a moléculas más complejas.

Referencias

1. Wessjohan, L. A.; Rhoden, C. R. B.; Rivera, D. G.; Vercillo, O. E. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. **2010**.
2. Unnamatla, M. V. B.; García-Eleno, M. A.; Cuevas-Yañez, E**.** *Proceedings*. **2019**, *41*, 1, 75.
3. Hulme, C.; Morrissette, M. M.; Voltz, F. A.; Burns, C. J. *Tetrahedron Lett*. **1999**, 39, 10, 1113-1116.
4. Rhoden, C. R. B.; Rivera, D. G.; Kreye, O.; Bauer, A. K.; Westermann, B.; Wessjohann, L. A. *J. Comb.Chem*. **2009**, 11, 6, 1078–1082.
5. Habashita, H.; Kokubo, M.; Hamano, S. I.; Hamanaka, N.; Toda, M.; Shibayama, S.; Tada, H.; Sagwa, K.; Fukushima, D.; Maeda, K.; Mitsuya, H**.** *J. Med. Chem*. **2006**, 49, 14, 4140–4152. DOI: 10.1021/jm060051s.
6. Cho, S.; Keum, G.; Kang, S.B.; Han, S.Y.; Kim, Y. *Mol. Diversity***. 2003**, 6, 283–286.
7. Marcaccini, S.; Pepino, R.; Pozo, M. C. *Tetrahedron Lett*. **2001**, 42, 14, 2727-2728.
8. Radadia, A. C.; Rajapara, J. G.; Naliapara, Y. T. *Arkivoc*. **2018**, 3, 174-183.
9. Kaveti, B.; Ramírez-López, S.C.; Gámez Montaño, R. *Tetrahedron Lett*. **2018**, *59*, 4355–4358.

EFECTO DE SOPORTES CARBONÁCEOS (MWCNT, GO, C) SOBRE PEROVSKITAS DE TIPO LANIO$_3$ DOPADAS CON METALES DE TRANSICIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA ORR Y OER EN MEDIO ALCALINO

K. I. Martínez-Soto [(1)]; M. Beltrán-Gastélum [(2)], S. Velraj [(3)], J. Zhu [(3)]; M. I. Salazar-Gastélum [1,2]*

(1) Posgrado de Ciencias de la Ingeniería. Tijuana, BC, 22500, México

moises.salazar@tectijuana.edu.mx

(2) Centro de Graduados e Investigación en Química. Tijuana, BC, 22500, México

(3) Tennesse Technological University, Department of Mechanical Engineering, Cookeville, TN 38505, USA

Abstract: Este trabajo presenta un estudio electroquímico con el fin de evaluar el desempeño catalítico bifuncional, estudiando los parámetros cinéticos y mecanísticos, estabilidad y selectividad de los catalizadores de perovskita tipo $LaNiO_3$ dopados con metales de transición (Fe, Mn, Pd) en presencia de un material a base de carbono como soporte (C, MWCNT o OG) en el desempeño hacia la ORR y la OER. Particularmente las perovskitas dopadas con Pd mostraron potenciales de activación de ORR comparables a un catalizador de Pt/C. En el caso de la OER, el catalizador de $La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O_3$/N-MWCNT exhibió un potencial más positivos que Pt/C.

Keywords: Catalizador bifuncional, MWCNT, GO, perovskita, OER, ORR.

Introducción

La energía es un componente vital para el ser humano, sin embargo, la demanda de energía ha aumentado considerablemente en los últimos años. Para satisfacer todas las necesidades de la sociedad, deben desarrollarse nuevas fuentes de energía y dispositivos de almacenamiento de energía que sean respetuosos con el medio ambiente. Existen fuentes de energía ilimitadas como la energía solar, eólica, geotérmica, etc., sin embargo, la desventaja de estas fuentes es la falta de capacidad para almacenar la energía y poder integrarlas a la red de distribución energética, por lo tanto, estas fuentes de energía requieren de un sistema de almacenamiento de energía eficiente y de bajo costo. Entre los sistemas de almacenamiento de energía conocidos, las baterías metal-aire emergen como una tecnología amigable con el medio ambiente, debido al uso de oxígeno del aire como reactivo, que muestra una mayor densidad de energía en comparación con otro tipo de baterías. Sin embargo, los principales inconvenientes de las baterías metal-aire son la estabilidad de los electrodos, la reversibilidad y la selectividad de las reacciones. La investigación de diferentes grupos de investigación se centra en el catalizador y el mecanismo de las reacciones que ocurren en el electrodo de aire en la batería metal-aire, (i) la reacción de reducción de oxígeno y (ii) la reacción de evolución de oxígeno (ORR y OER, respectivamente), ambas reacciones muestran una cinética lenta y requieren un sobrepotencial considerablemente alto (lo cual se asocia a una alta energía de activación), lo que provoca una disminución de la eficiencia del dispositivo. Es ampliamente

reportado que los metales del grupo platino son de los catalizadores más efectivos para la ORR, sin embargo, el costo y la limitada actividad hacia la OER son aspectos a considerar para el uso como electrodos de aire. Los catalizadores basados en óxidos de perovskita han mostrado flexibilidad química y estructural, que son características prometedoras en la catálisis bifuncional de la ORR/OER. Los óxidos de perovskitas poseen una estructura ABO_3, donde el sitio B puede ser parcialmente reemplazado por metales de transición, mediante procesos de dopado, exhibiendo cambios en la catálisis de la ORR. Además, es posible mejorar las propiedades catalíticas de estos óxidos de perovskita mezclándolos con soportes carbonáceos, aumentando la actividad catalítica hacia el OER. El objetivo principal de esta investigación es evaluar catalizadores basados en $LaNiO_3$ dopados con diferentes metales de transición (Fe, Mn y Pd) y diferentes soportes carbonosos (nanotubos de carbono de pared múltiple, óxido de grafeno y carbono) así como nanotubos de carbono y oxido de grafeno ambos dopados con nitrógeno, para evaluarlos en la ORR y la OER, pensando en una potencial aplicación como electrodos de aire en baterías de metal-aire.

Resultados y discución

Este resumen solo muestra los resultados de las perovskitas con carbón grafitico. Los catalizadores de óxidos de perovskita se evaluaron para determinar las curvas de polarización en condiciones hidrodinámicas para ORR, todos los catalizadores realizaron la ORR por la ruta de 4 electrones, lo cual es deseable para aplicaciones de baterías metal aire (no mostrado). Las perovskitas exhibieron valores similares para el coeficiente de transferencia electrónica y la densidad de corriente de intercambio. Sin embargo, el catalizador de $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$ exhibió la densidad de corriente limite más alta y el potencial de media onda más positivo que los otros catalizadores, lo que se atribuye a una mayor cantidad de sitios activos disponibles y a una menor energía de activación en la ORR.

Tabla 1. Densidad de corriente limite (J_{lim}), potencial de media onda ($E_{1/2}$), pendiente Tafel, coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (J_0) de los catalizadores basados en perovskita en la ORR.

Perovskita	J_{lim} (mA cm^{-2})	$E_{1/2}$ (V vs. RHE)	Pend. Tafel (mV dec^{-1})	α	J_0 (mA cm^{-2})
$LaNiO_3/C$	-3.40	0.59	158	0.37	$5.9x10^{-3}$
$La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O_3/C$	-2.76	0.58	193	0.31	$8.1x10^{-3}$
$La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O_3/C$	-2.50	0.59	204	0.29	$4.5x10^{-3}$
$La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$	-4.15	0.68	97	0.61	$6.1x10^{-3}$

Con respecto a la OER, los catalizadores se evaluaron mediante curvas de polarización bajo condiciones hidrostáticas. En esta reacción, el catalizador de $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$ mostró la mayor densidad de corriente de intercambio, sin embargo, $La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O_3/C$ exhibió un valor ligeramente menor de pendiente Tafel y $E_{J = 5\ mA\ cm\text{-}2}$, esto se relaciona con una menor energía de activación para la OER en este catalizador.

Tabla 2. Pendiente Tafel, potencial a 5 mV cm^{-2} ($E_{J = 5\ mA\ cm\text{-}2}$), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (J_0) de los catalizadores basados en perovskita en el OER.

Perovskita	$E_{J = 5\ mA\ cm\text{-}2}$ (V vs. RHE)	Pend. Tafel (mV dec^{-1})	α	J_0 (mA cm^{-2})
$LaNiO_3/C$	-	262	0.23	$9.8x10^{-2}$
$La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O_3/C$	1.66	223	0.27	$1.5x10^{-1}$
$La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O_3/C$	1.83	141	0.42	$9.3x10^{-2}$
$La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$	1.71	152	0.39	$1.1x10^{-1}$

Materials and methods

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC) y el óxido de grafeno (OG) se sintetizaron mediante el método de spray-pirólisis[1] y el método de Hummers modificado,[2] respectivamente, posteriormente los productos se doparon con nitrógeno siguiendo la metodología de Irani *et al.*,[3] mientras que el polvo de carbono comercial se adquirió de Fuel Cell Store®. Los óxidos de perovskita fueron sintetizados mediante el proceso de nitrato-glicina (PNG).[4] La fase estructural, el tamaño de partícula y la morfología de las perovskitas sintetizadas se caracterizaron por SEM-EDS y espectroscopía de difracción de rayos X. La actividad catalítica de la RRO y REO se realizó mediante curvas de polarización en una celda típica de tres electrodos unida a un potenciostato/galvanostato Biologic VMP 300, los electrodos en la celda fueron un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (área geométrica de 0.2 cm^2), un contra electrodo de espiral de platino y un electrodo de referencia de $Ag/AgCl/KCl_{sat}$.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados, $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$ exhibió el mejor desempeño para ORR, por otro lado, $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$ y $La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O_3/C$ exhibieron buenos parámetros cinéticos para la OER, por lo tanto, se puede establecer que $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$ es un catalizador bifuncional con posible aplicación en las baterías metal-aire.

Referencias

1. Aguilar-Elguézabal, A.; Antúnez, W.; Alonso, G.; Paraguay-Delgado, F.; Espinosa, F.; Miki-Yoshida, M. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15*, 1329–1335.
2. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
3. Irani, V.; Tavasoli, A.; Vahidi, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 57–67.
4. Velraj, S.; Zhu, J. H. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *736*, 76–82.

MODELO MATEMÁTICO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE RAFT CON TERMINACIÓN DEPENDIENTE DE LOGITUD DE CADENA

Lopez-Amparo, Iris [(1)]; Zapata-González, Iván de Jesús [(2,3)*]

[(1)] Tecnológico Nacional de México/I.T. de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, México. [(2)] Cátedras CONACYT-Tecnológico Nacional de México/I.T. de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, México. [(3)] Centro de Investigación en Química Aplicada-CIQA, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140 Saltillo, Coahuila México.

Abstract: En este trabajo se desarrolla un modelo matemático para la polimerización de RAFT utilizando el método de momentos y considerando una terminación radical dependiente de la longitud de cadena (CLD-T). El modelo cinético completo incluye pre-equilibrio, equilibrio principal, terminación cruzada y terminación radical bimolecular; proporciona información detallada sobre varios tipos de especies de cadenas durante la polimerización, incluidas cadenas propagantes, aductas, estrellas de tres brazos, durmientes y muertas; y predice la conversión del monómero, características estructurales promedio, dispersidad y funcionalidad de cadena terminal. Los resultados del modelo se compararon con datos experimentales para una polimerización de estireno, demostrando una buena descripción de los perfiles de conversión, *Mn y Mw*.

***Keywords*:** Polimerización RAFT, modelado cinético, método de momentos, terminación dependiente de la longitud de la cadena (CLD-T).

Introducción

La polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) se ha convertido en una de las técnicas más importantes para la síntesis controlada de polímeros mediante un mecanismo de radicales libres.[1] La consideración de la dependencia de la longitud de cadena es crucial para una comprensión completa de la cinética de polimerización RAFT, y se ha demostrado que, en general, las características de polimerización RAFT promedio se pueden calcular de manera confiable aproximando la distribución de longitud de cadena (CLD) a través de una distribución de Poisson como se hace a menudo en la literatura.[2] En este trabajo se desarrolla un modelo matemático para la polimerización de RAFT utilizando el método de momentos y considerando una terminación radical dependiente de la longitud de cadena. El modelo cinético completo incluye pre-equilibrio, equilibrio principal, terminación cruzada y terminación radical bimolecular; proporciona información detallada sobre varios tipos de especies de cadena y predice el perfil de conversión, características estructurales promedio, dispersidad y funcionalidad de cadena terminal.[3]

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el desarrollo de los momentos cero, primero y segundo para todas las especies poliméricas en función de la conversión. La Figura 1 (A) indican las concentraciones molares de las cadenas poliméricas y la Figura 1 (B) indica las concentraciones molares de unidades monoméricas para cada tipo de cadena de polímero.

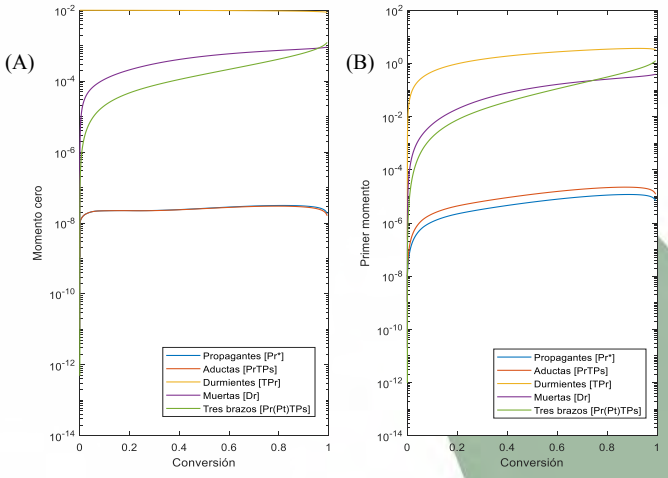


Figura 1. Variación de los momentos cero (A) y primero (B) de las especies poliméricas.

Materiales y métodos

La Tabla 1 muestra el conjunto de reacciones consideradas en el mecanismo cinético para modelar el proceso de polimerización RAFT. Del esquema cinético se derivan los balances de masa para cada especie y las ecuaciones para los momentos principales (momentos 0, 1 y 2). El peso molecular promedio en número (M_n), en peso (M_w) y el índice de dispersidad (Đ) se calculan a partir de los momentos principales. La funcionalidad del grupo terminal (EGF) se estima con la relación del número de cadenas con posibilidad de activación entre el número total de cadenas. Las cinéticas de iniciación y propagación se tomaron de la literatura, con terminación bimolecular calculada a partir del modelo compuesto propuesto por Johnston-Hall y Monteiro.[1]

Para $i < i_{gel}$

$$k_t^{i,i} = k_t^0 \cdot i^{-\alpha_S} \quad \text{para } i_x < i_{SL}$$

$$k_t^{i,i} = k_t^0 \cdot i_{SL}^{(\alpha_L - \alpha_S)} \cdot i^{-\alpha_L} \quad \text{para } i_x \geq i_{SL}$$

Para $i \geq i_{gel}$

$$k_t^{i,i} = k_t^0 \cdot i_{gel}^{(\alpha_{gel} - \alpha_S)} \cdot i^{-\alpha_{gel}} \quad \text{para } i_x < i_{SL}$$

$$k_t^{i,i} = k_t^0 \cdot i_{SL}^{(\alpha_L - \alpha_S)} \cdot i_{gel}^{(\alpha_{gel} - \alpha_L)} \cdot i^{-\alpha_{gel}} \quad \text{para } i_x \geq i_{SL}$$

El coeficiente de terminación bimolecular promedio se calcula a partir de concentraciones de radicales individuales (2) determinadas usando una función de distribución de Poisson (1).

$$[P_i^*] = \frac{(DP_n)^i \times e^{-DP_n}}{i!} \quad (1)$$

$$\langle k_t \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} k_t^{i,j} [P_i^*][P_j^*] / \left(\sum_{i=1}^{i_{\max}} [P_i^*] \right)^2 \quad (2)$$

Todas las simulaciones se realizaron resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales utilizando el paquete de software MATLAB en un procesador AMD Ryzen de 2 GHz y 12 GB de RAM.

Tabla 1. Conjunto de reacciones utilizadas en el modelado cinético.

	Reacción	Esquema	Coef.
(a)	Iniciación	$I \rightarrow I^* + I^*$	f, k_d
(b)	Propagación	$I^* + M \rightarrow P_1^*$ $P_r^* + M \rightarrow P_{r+1}^*$	k_{in} k_p
	Pre-equilibrio		
(c)	Adición	$P_r^* + TR \rightarrow P_r\dot{T}R$	k_{a0}
(d)	Adición	$TP_r + R^* \rightarrow R\dot{T}P_r$	k_{a1}
(e)	Fragmentación	$R\dot{T}P_r \rightarrow TP_r + R^*$	k_{f1}
(f)	Reiniciación	$R^* + M \rightarrow P_1^*$	k_{rin}
	Equil. principal		
(g)	Adición	$P_r^* + TP_s \rightarrow P_r\dot{T}P_s$	k_a
(h)	Fragmentación	$P_r\dot{T}P_s \rightarrow TP_r + P_s^*$	k_f
(i)	Terminación por combinación	$P_r^* + P_s^* \rightarrow D_{r+s}$	k_{tc}
(j)	Terminación por desproporción	$P_r^* + P_s^* \rightarrow D_r + D_s$	k_{td}
(k)	Terminación cruzada	$P_t^* + P_r\dot{T}P_s \rightarrow P_r(P_t)TP_s$	k_{ct}
(l)	Terminación de radicales	$R^* + R^* \rightarrow D$ $R^* + I^* \rightarrow D$ $I^* + I^* \rightarrow D$	k_{tR}

Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado un modelo matemático para describir la polimerización de RAFT utilizando el conocido método de momentos que incluye las etapas de pre-equilibrio, equilibrio principal, terminación cruzada y terminación radical bimolecular dependiente de la longitud de cadena. Los resultados del modelo se compararon con datos experimentales para la polimerización de estireno recogidos en la literatura, demostrando una buena descripción de los perfiles de conversión y las propiedades moleculares promedio.

Referencias

1. Johnston-Hall, G.; Monteiro, M.J. *J. Polym. Sci.* **2008**, *46*, 3155–3173.
2. De Rybel, N.; Van Steenberge, P.; Reyniers, M. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *177*, 163–179.
3. Zapata-Gonzalez, I.; Hutchinson, R.; Buback, M.; Rivera-Magallanes, A. Chem. Eng. J. **2021**, *415*, 12897.

DOUBLE NETWORK CHITOSAN-ALGINATE HYDROGEL MEMBRANES FOR CELL CULTURE

Zavala-Ayala, Melanie; Rodríguez-Velázquez, Eustolia; Alatorre-Meda, Manuel

Tecnológico Nacional de México/I. T. Tijuana. Centro de Graduados e Investigación en Química-Grupo de Biomateriales y Nanomedicina

Email: Melaniezavalaa.201@tectijuana.edu.mx

Abstract: Double Network (DN) hydrogels have been widely studied in the biomedical context due to their outstanding mechanical properties. This work reports the synthesis of DN hydrogels, with a 2D architecture, made with two natural polymers, chitosan (CHI) and alginate (ALG), by an innovative method consisting in the preparation of CHI membranes, the diffusion of ALG into the CHI matrix, and a final covalent crosslinking of the resulting hydrogels prompted by glutaraldehyde (GA). The CHI:ALG and GA/NH_2 proportions rendering the best mechanical properties were elucidated. Likewise, preliminary biological tests were carried out to evaluate the cytocompatibility of the ionically crosslinked CHI-ALG system.

***Keywords*:** Double network hydrogels, chitosan, alginate, TERM

Introduction

Tissue Engineering and Regenerative Medicine (TERM) is a relatively new field that integrates knowledge from areas such as medicine, bioengineering, and materials science with the aim to create functional tissues and organs by combining cells, scaffolds, and bioactive molecules.[1,2]

DN hydrogels are specialized interpenetrating networks. They differ from conventional interpenetrating networks (IPN's) and semi-interpenetrating networks (semi-IPN) because DN hydrogels combine covalent and ionic crosslinking, which improves their mechanical strength.[3] This work presents an innovative approach to produce DN hydrogel membranes utilizing two of the most abundant natural polymers, CHI and ALG. The process involves the elaboration of a membrane of the first polymer (CHI), the diffusion of the second one (ALG) into this first scaffold, and lastly, the covalent crosslinking of the CHI-ALG polymer networks.

The proposed methodology resulted in DN hydrogels with a 2D architecture that presented improved mechanical toughness when prepared at CHI:ALG weight ratio of 1:2 w/w and crosslinked at a GA/NH_2 molar ratio of 4 mol%. Furthermore, ionically crosslinked CHI-ALG hydrogels demonstrated high cytocompatibility, which makes them good candidates for applications in TERM.

Materials and methods

Medium molecular weight chitosan (CHI), sodium alginate (ALG), and all employed chemical and biological reagents were purchased from Sigma Aldrich. MDA-MB-231 breast cancer cells were purchased from the American Type Culture Collection (ATCC).

Ionically crosslinked CHI-ALG membranes were produced by polyelectrolyte complexation (PEC) in a sequential process. CHI powder was dissolved in 1 w/v% CH_3COOH to produce 1 w/v%

chitosan solution. The solution was then casted onto circular polypropylene molds and was left to air drying for about 1 week. Then, solutions of different concentrations of ALG were made (0.5, 2.0 and 4.0 w/v%) and the CHI membranes were immersed in each for 6 h in order for ALG to diffuse into the CHI matrix. After the ALG diffusion, the membranes were rinsed and left to air drying. The DN structure was achieved by the covalent crosslinking of CHI within the previously obtained CHI-ALG membranes.[1] Briefly, CHI-ALG xerogel membranes were mounted onto stainless steel supports in the interior of Petri dishes sealed with Parafilm®, which were loaded in advance with different amounts of glutaraldehyde solution (GA, 25%). The crosslinking reaction was prompted to occur by placing the resulting chambers inside an oven operating at 50°C for 45 min. Puncture tests were carried out on membranes with different ALG concentrations. Cell cytocompatibility was evaluated by an ELISA test based on the detection of crystal violet and optical microscopy on MDA-MB-231 breast cancer cells.

Results and discussion

Table 1. *Area under the load-displacement curve (A) of ionically crosslinked CHI-ALG membranes and DN CHI-ALG hydrogels. Highlighted in red are the samples with the best mechanical response.*

PEC hydrogel sample	A [N mm]	DN hydrogel sample	A [N mm]
1:0	2.91	**4 mol%**	0.76
1:0.5	2.20	**14 mol%**	0.56
1:2	2.93	**57 mol%**	0.01
1:4	2.47		

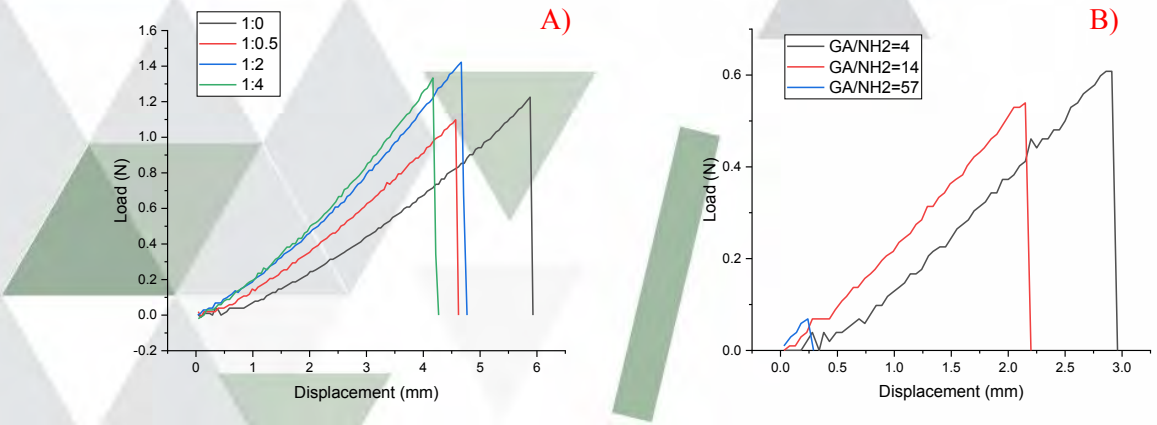


Figure 1. *A) Effect of ALG on the ionically crosslinked CHI-ALG hydrogels. B) Effect of the covalent crosslinking on the DN CHI-ALG hydrogels.*

The optimal CHI:ALG proportion was elucidated as a first step in our study. The results revealed that the CHI:ALG weight ratio that gives the best mechanical response was that of 1:2 w/w,

showing the highest area under the load-displacement curve (A; Figures 1A and Table 1). As a second step, mechanical tests were also used to find the best GA/NH_2 crosslinking ratio, which was found to be 4 mol %, also showing the highest A (Figure 1B and Table 1).

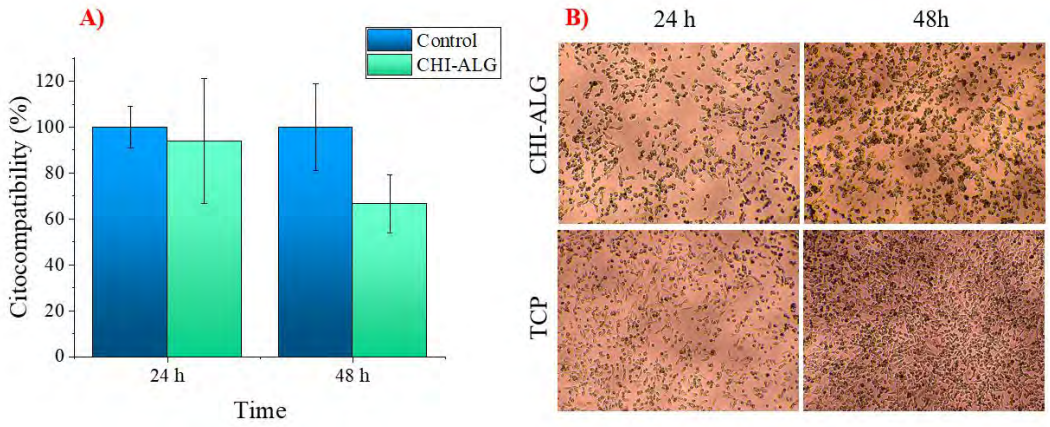


Figure 2. *Preliminary cytocompatibility test of the ionically crosslinked CHI-ALG membranes. TCP stands for tissu culture plates employed as a blank for comparison.*

Lastly, preliminary cytocompatibility tests showed high cytocompatibility of the ionically crosslinked CHI-ALG membranes towards to MDA-MB-231 cells in culture, with only a slight decrease in the cytocompatibility at 48 h of incubation as demonstrated by the ELISA tests (Figure 2A) and a noticeable change in cell morphology depicted by optical microscopy (Figure 2B).

Conclusions

So far, we've successfully synthesized ionically crosslinked and DN CHI-ALG hydrogels that possess promising mechanical and biological properties. Although more characterization and improvements are needed, these DN CHI-ALG hydrogels have the potential to exhibit exceptional physicochemical, mechanical, and biological properties.

References

1. Rodríguez-Velázquez, E.; Silva, M.; Taboada, P.; Mano, J. F.; Suárez-Quintanilla, D.; Alatorre-Meda, M. Enhanced Cell Affinity of Chitosan Membranes Mediated by Superficial Cross-Linking: A Straightforward Method Attainable by Standard Laboratory Procedures. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 291–301.
2. Malafaya, P. B.; Silva, G. A.; Reis, R. L. Natural-Origin Polymers as Carriers and Scaffolds for Biomolecules and Cell Delivery in Tissue Engineering Applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2007**, *59*, 207–233.
3. Na, Y. H.; Kurokawa, T.; Katsuyama, Y.; Tsukeshiba, H.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Okabe, S.; Karino, T.; Shibayama, M. Structural Characteristics of Double Network Gels with Extremely High Mechanical Strength. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5370–5374.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA Y ANTIOXIDANTE DE DOS DERIVADOS DEL ALCALOIDE TETRANDRINA

Calvillo-Páez, Viviana Isabel [(1)]; Plascencia-Jatomea, Maribel [(2)]; Del-Toro-Sánchez, Carmen Lizette [(2)]; González-Vega, Ricardo Iván [(2)], Ochoa-Terán Adrián [(1)], Ochoa Lara Karen [(3)] *

[(1)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México, Campus Tijuana, C.P. 22444, Tijuana, B.C., México.*

[(2)] *Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos, Universidad de Sonora, C.P. 83000, Hermosillo, Son., México.*

[(3)] *Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, C.P. 83000, Hermosillo, Son., México. Email: karenol@polimeros.uson.mx*

Resumen:

La tetrandrina es un alcaloide bisbencilisoquinolínico que posee diversas propiedades farmacológicas. Nuestro grupo de investigación reportó dos derivados de tetrandrina con una unidad de acridina (**MAcT**) o de antraceno (**MAnT**), sus estudios de reconocimiento de ADN y de su actividad antiproliferativa in vitro frente a líneas tumorales. Destaca una alta actividad del derivado **MAnT** en las líneas de cáncer cervicouterino y próstata. En este trabajo se presentan los resultados de los estudios de la actividad antioxidante de **MAcT** y **MAnT** por el método de los radicales $ABTS^{\bullet+}$ y $DPPH^{\bullet}$ y de la actividad antibacteriana por el método de microdilución en caldo. **MAnT** presenta buena actividad con $ABTS^{\bullet+}$ y ambos derivados inhibieron el crecimiento de bacterias Gram + y Gram - de importancia clínica, destacándose la actividad con *S. aureus*.

***Palabras clave*:** antibacterial, anticancerígeno, ADN

Introducción

La *S*,*S*-(+)-tetrandrina es un alcaloide extraído de plantas de la familia *Menispermaceae* que posee múltiples propiedades farmacologicas.[1] Nuestro grupo de investigación ha sintetizado diversos derivados de la tetrandrina, los cuales han demostrado ser eficientes receptores de aniones de importancia biológica.[2] Recientemente, reportamos la síntesis y caracterización estructural de dos derivados mono-alquilados de la tetrandrina con una unidad acridina (**MAcT**) y una unidad antraceno (**MAnT**) (Figura 1) con capacidad de unirse a ADN y actividad antiproliferativa. En el presente trabajo se presentan los resultados de los estudios de la evaluación de la actividad antioxidante de los derivados por el método de los radicales libres $ABTS^{\bullet+}$ y $DPPH^{\bullet}$ y como agentes antimicrobianos por el método de microdilución en caldo contra varias cepas bacterianas.

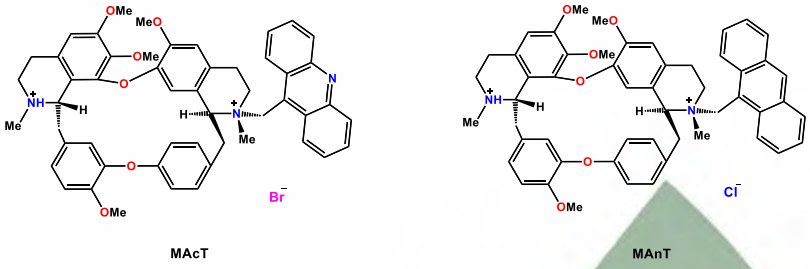


Figura 1. Estructura química de los derivados estudiados en este trabajo.

Resultados y discusión

Actividad antibacteriana: En este trabajo se estudiaron los derivados **MAnT** y **MAcT** y la tetrandrina natural contra cuatro cepas bacterianas: una Gram positiva, *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923™ y tres bacterias Gram negativas, *Escherichia coli* ATCC® 25922™, *Klebsiella pneumoniae* ATCC® 13883™ y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 10145™. Los resultados de los valores de IC_{50} e IC_{99} se resumen en la Tabla 1. De los resultados destaca la baja actividad presentada por la tetrandrina, y en contraste una buena actividad de **MAnT** contra *S.aureus*. Un posible mecanismo de acción puede estar relacionado con la estructura de la membrana de las bacterias gram positivas, ya que presentan un alto porcentaje de fosfolípidos cargados negativamente que pudieron interaccionar con los derivados dañando la membrana bacteriana.[3] Adicionalmente, estos derivados se unen al ADN bacteriano, lo cual se evidenció mediante electroforesis en gel de agarosa. De manera complementaria, se demostró mediante diferentes tinciones que **MAnT** produce contra la cepa *S. aureus*, especies reactivas de oxígeno que podrían ser las responsables de la pérdida de viabilidad de esta cepa por el estrés oxidativo generado.

Tabla 1. Concentración requerida para inhibir el crecimiento de las cepas bacterianas en un 50 y 99% (IC_{50} e IC_{99}, respectivamente).

	IC_{50} µM ± DE (IC_{99} µM ± DE)			
	S. aureus	*E. coli*	*K. pneumoniae*	*P.aeruginosa*
MAcT	24.60 ± 0.80 [a] (88.69 ± 6.84)	ND*	87.61 ± 5.62 [b] (>200)	ND**
MAnT	1.68 ± 0.51 [b] (71.68±16.98)	68.69 ± 1.62 [a] (179.74 ± 9.91)	33.71±1.21 [a] (150.06±12.7)	ND**
TET	ND*	ND*	ND*	ND**

Diferentes superíndices indican diferencias significativas ($p<0.05$), ANOVA de una sola vía.
* No se obtuvo el valor de IC_{50} a la máxima concentración utilizada.
**La variación de los datos obtenidos no permitió el cálculo de la IC_{50} adecuadamente, pero los porcentajes de inhibición obtenidos experimentalmente indican que las IC_{50} están por arriba del máximo probado.

Actividad Antioxidante: Se evaluó la capacidad antioxidante de la tetrandrina y sus derivados

contra dos radicales libres por los métodos estándar.[4] De los resultados destaca los valores obtenidos para el radical $ABTS^{\bullet+}$. La actividad de **MAnT** de 92.92 % es comparable a la tetrandrina de 96.71 % mientras que el derivado **MAcT** presenta un porcentaje por debajo. En comparación con reportes para diversos compuestos puros, los valores obtenidos para **MAnT** son realmente prometedores comparando con alcaloides con estructura similar.[5]

Materiales y métodos

Actividad antibacteriana: Se estudiaron las cepas mencionadas. Todas se mantuvieron en caldo BHI (infusión cerebro-corazón) y se monitorearon midiendo la densidad óptica a 600 nm. Se calcularon los % de inhibición, la IC_{50} (mínima concentración inhibitoria al 50%) y la IC_{99} (mínima concentración inhibitoria al 99%) agregando los derivados de acuerdo con el método recomendado por el Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorio, usando la técnica descrita por Lee *et al.*[6]

Actividad antioxidante: Se utilizó el radical $ABTS^{\bullet+}$ (ácido 2,2'–azino–bis–(3–etillbenzotiazolin–6–sulfónico) y el radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) para evaluar la capacidad antioxidante mediante la técnica estándar en microplaca de 96 pozos.[4] Los resultados se reportaron en % de inhibición del radical. Además, se expresó el resultado en IC_{50}.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que **MAnT** presenta buena actividad contra el radical $ABTS^{\bullet+}$ y en cuanto a la actividad antimicrobiana, destaca que ambos derivados presentan muy buena actividad contra la bacteria *S. aureus*. Lo anterior confirma que la modificación química de la tetrandrina, puede mejorar sus propiedades biológicas.

Referencias

1. Bhagya, N. Chandrashekar, K.R. *Phytochemistry*. **2016,** 125, 5–13.

2. a) Lara, K.O. *et al*. J. *Phys. Org. Chem*. **2001**, 14, 453−462. b) Lara, K.O. *et al*. *Org. Biomol. Chem*., **2004,** 2, 1712−1718. c) Moreno-Corral, R., Lara, K. O. *Supramol. Chem*. **2008**, 20, 4, 427−435. d) Calvillo-Páez *et al*. *Chem. Biol. Interact*., **2018,** 286, 34–44.

3. Gálvez-Iriqui A. C., *et al. Appl. Microbiol. Biotechnol*. **2019,** 103,7, 2985–3000.

4. Del-Toro-Sánchez C., Gutiérrez-Lomelí M., Lugo-Cervantes E., *et al. J. Chem.*, **2015,** 1–8.

5. Gülçin I., Elias R., Gepdiremen A. *et al., Enzyme Inhib. Med. Chem*. **2010**, 25, 1, 44–53.

6. Lee Y.-S., *et al. Foodborne Pathog. Dis*. **2012** ,9, 8, 686–691

ENCAPSULATION OF PHENOLIC COMPOUNDS OF OREGANO (*Lippia graveolens*) IN DIFFERENT CATIONIC POLYMERIC MATRICES

Garcia-Carrasco, Melissa [(1)]; Licea-Claveríe, Angel [(2)]; Picos-Corrales, Lorenzo A. [(3)] Grijalva-Gutierrez, Erick P. [(1)]; Angulo-Escalante, Miguel A. [(1)]; Heredia, J. Basilio [(1)*]

[(1)] *Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A.C., Carretera a Eldorado Km 5.5 Col. El Diez, 80110 Culiacán, Sinaloa, México. Email: jbheredia@ciad.mx*

[(2)] *Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22000 Tijuana, B.C., México.*

[(3)] *Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Blvd. de las Américas y Josefa Ortiz de Domínguez, Ciudad Universitaria, 80013, Culiacán, Sinaloa, México.*

Abstract: Phenolic compounds have shown biological activity against different diseases, including cancer, which is why a great interest has emerged for new sources from regional endemic species, such as Mexican oregano (*Lippia graveolens*). These compounds show a low solubility in an aqueous medium, and they are unstable, so different alternatives have been sought for their encapsulation. Among them is the use of different polymeric matrices, which can stabilize them and obtain maximum loads of around the 30%. The maximum particle size obtained was found at around 800 nm.

Keywords**:** *Encapsulation of polyphenols, Lippia graveolens, Cationic polymer.*

Introduction

In recent years it has been discovered that many secondary metabolites from plants have anti-inflammatory properties. At present, several anticancer agents of plant origin have been found, such as taxol, vindlatine, vincristine, among others, which have been used in synergism with other commercial drugs. For this reason, there is an increased interest in bioactive compounds of the polyphenol type, like those present in oregano (*Lippia graveolens*). It is also known that these compounds can lose their biological activity when they come into contact with different stimuli present in the environment (changes in pH, light, temperature, etc.)[1]. That is why the use of different cationic type matrices is proposed to help protect them from the stimuli mentioned above, however a pH-change can in turn result in its release from the matrix in a controlled manner. PEG-PDEAEM blocks and bioactive chitosan-coated compounds have been recognized as the matrices of interest in the search for reservoirs that can encapsulate the highest content of polyphenolic compounds, as well as present a good controlled release.

Results and discussion

The concentration of phenolic compounds present in the extract obtained, as well as the biological activity, was verified by carrying out different tests, obtaining the following results:

Table 1. Results of the nutraceutical characterization of the ethanol extract of oregano (*Lippia graveolens*)

TRC*	TFC**	DPPH***	ORAC***	ABTS ***
50 ± 5.5	0.59 ± 0.019	339 ± 26.56	2639 ± 12.74	76 ± 1.27

*: (mg GAE/ g dried oregano leaf), Total Reducing Capacity

**: (mg QE/ g dried oregano leaf), Total Flavonoid Content

***: (µmol TE/g dried oregano leaf), DPPH and ABTS are scavenging capacity, ORAC is antioxidant capacity.

Comparing our results with those provided by Gutierrez-Grijalva et al. (2017[2]), which reported the presence of 11.80 mg QE / g of dry sample of flavonoids, 51.6 mg of GAE / g of total reducing capacity, 350 µmol TE / g dried oregano leaf (ABTS), 812.12 µmol TE / g dried oregano leaf (ORAC), and 500.54 µmol TE / g dried oregano leaf (DPPH), it can be observed that our extract showed a lower content of flavonoids and a slightly higher total reducing capacity, which may be related to the differences in the collected oregano and the extraction methods. A difference can also be observed between the value obtained for ORAC antioxidant capacity of 812 µmol TE / g, previously reported by Gutierrez-Grijalva et al. (2017[2]), versus our result of 2639 µmol TE / g, which is congruent since a higher concentration is needed for our ethanol extract, while they have a lower concentration to present antioxidant activity. Regarding the loading of the samples, Z-potential (pZ) and DLS measurements were made to the polymeric matrices before and after loading the ethanol extract, obtaining the following results (Table 2). From the previous results, it can be deduced that the size of the chitosan aggregates increases after encapsulating the compound, obtaining smaller particle sizes for the low-weight chitosan.

Table 2. Results of pZ and DLS of the loaded chitosan with polyphenolic compounds

Sample	pZ	Size
Chitosan medium weight (QS-MW)	+64 mV	~250 nm
Chitosan low weight (QS-LW)	+80 mV	<200 nm
QS-MW@Polyphenols	+16 mV	~800 nm
QS-LW@Polyphenols	+18 mV	~530 nm

On the other hand, it can also be observed that the surface charge of the agglomerate changes drastically after coming into contact with the ethanol extract compounds, so it is inferred that the free amines of chitosan present interaction with the OH groups of the phenolic compounds, which causes this surface charge to drop to +18 mV. On the other hand, the percentage of loading of the polyphenolic compounds in the different matrices was not greater than 30% in both cases.

Materials and methods

The extraction of the phenolic compounds was carried out by macerating the crushed oregano leaf in absolute ethanol, which was left for around 18 H in constant stirring. Then, it was centrifuged at 4 ° C for 15 min to obtain the supernatant where the phenolic compounds of interest were found. The different polymers to be used were purified; for the purification of chitosan, precipitation was carried out with basic medium, while for the purification of DEAEM, it was passed through an alumina column. Finally, the PEG does not need purification. The encapsulation of the ethanol extract of oregano was encapsulated only with chitosan of high and low molecular weight. It was added at a concentration of 2:1 and left under vigorous stirring for 24 h to eliminate ethanol present in the sample. PEG-*b*-DEAEM block synthesis was performed by RAFT synthesis following the methodology of Cortez-Lemus et al[3]. Encapsulation of the compound from the ethanol extract was carried out as mentioned above. The characterization of the polymeric compounds was carried out by DLS, GPC, the loading and release of the compounds from the ethanol extract was carried out by DLS and UV-vis.

Conclusions:

Based on the observed results so far, it can be deduced that phenolic compounds present greater stability when they are covered by a polymer, from which it could be inferred that there is a charge interaction between both compounds. In the same way, it is observed that the size of the agglomerate increases after putting it in contact with a phenolic compounds. There are still pending release studies varying the pH and temperature conditions as well as those loaded with the PEG-*b*-PDEAEM blocks.

References

1. Gutierrez-Grijalva, E. P; Ambriz-Perez, D. L.; Leyva-Lopez, N.; Castillo-Lopez, R. I., Heredia, J. B. *Arch. Latinoam. Nutr*, **2016**, 66, 2, 87-100.
2. Gutierrez-Grijalva, E. P; Angulo-Escalante, M. A.; León-Félix, J., N.; Heredia, J. B. J. *Food Sci*. **2017**, 82, 2832-2839.
3. Cortez-Lemus, N. A.; Licea-Claverie, A.; *Aust. J. Chem.* **2017**, 70, 1291-1301.

OBSERVATIONS ON CELL LINES FOR THE CYTOTOXICITY EVALUATION OF NANOMATERIALS

Mendez-López, Sandra [(1)]; Munguia-Luna, Juan [(1)]; García-Ramos, Juan [(2)], Toledano-Magaña, Yanis [(2)*]

[(1)] *Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California, México*

[(2)] *Escuela de Ciencias de la Salud Unidad Valle Dorado, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California, México. Email: yanis.toledano@uabc.edu.mx*

Abstract: Nanomaterials research has grown exponentially due to their promising applications, and therefore it is necessary to study its possible hazardous effects. In vitro assays with cell lines are a helpful tool to determine the cytotoxicity effect of nanomaterials in cells. Currently, there are many cell lines and nanomaterials; for those reasons, in this bibliographical work, we compile information from the literature to determine which cell lines are the most commonly used in nanomaterial's evaluation and what category of nanomaterial is the more tested. Our results show that the most common cell lines to test nanomaterials are, MCF-7, A549 HepG2, HeLa, and HT-29. Also, the most common type of nanomaterial whose cytotoxic effects have been studied is metallic nanoparticles.

***Keywords*:** Cytotoxicity, Nanomaterials, Cell Lines

Introduction

Nowadays, the interest in nanomaterials research due to their potential application in engineering, technology, and medicine has been growing [1]. These nanomaterials may represent a risk for human health, highlighting the need to investigate the possible hazardous effects on cells and living organisms [2]. Currently, in vivo models are less used, so that laboratory animals are not sacrificed. For that reason, in vitro models have gained popularity. They provide advantages like identifying chemical-specific molecular/cellular perturbation(s) and establishing the concentration that causes cellular damage [3].

In vitro assays can be performed in cell cultures (cell lines, primary cultures), bacterias, fungus, insects, plants, and even small animals. In that sense, cell lines are a unique type of cell that has been adapted to grow continuously in laboratory conditions [4] and a common tool used in academia and industry for experimental biomedical research [5].

For those reasons, bibliographical research was done about the most used cell lines to study nanomaterials toxicity and what type of nanomaterials are of more interest in this kind of publications. It has been found that the most common cell lines are: MCF-7, A549, HepG2, HeLa, and HT-29. On the other hand, the most common type of nanomaterial is metallic nanoparticles.

Results and discussion

A reviewed of 115 articles collected, it was found out that the most used cell lines are: MCF-7 (breast cancer), A549 (adenocarcinoma human alveolar basal epithelial cells), HepG2 (human hepatocyte carcinoma), HeLa (cervical tumor), and HT-29 (human colorectal adenocarcinoma), with a percentage' 's appearance of 10.14, 9.66 5.80, 3.86 and 3.86 % respectively (Figure 1).

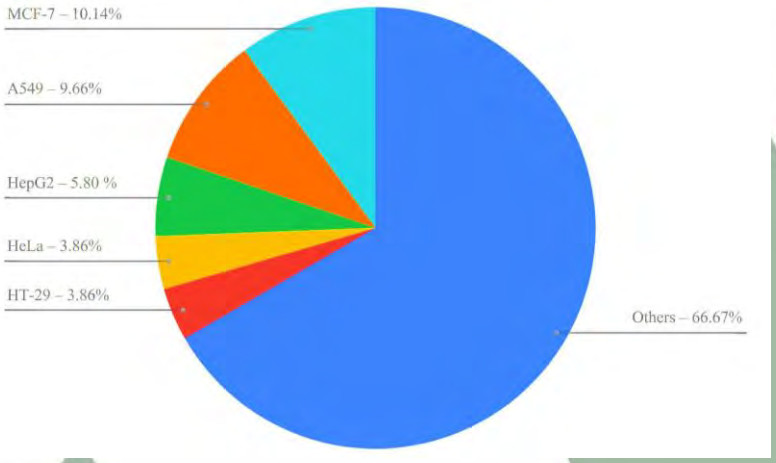


Figure 1. Most common cell lines used in cytotoxicity evaluation of nanomaterials

It is interesting that these cell lines are from cancer cells, which can be attributed to studies to find nanomaterials as anticancer agents. In general, cells from breast cancer are the most studied. Also, it was checked which were the most common nanomaterials studied for their cytotoxicity (see Table 1).

Table 1. Most common nanomaterials evaluated in cytotoxicity assays

Nanomaterial		Total	Percentage
Nanoparticles	Metallics, oxide metallics, alloys	55	32.54%
	Coated	6	3.55%
	Others	13	7.69%
Carbon allotropes	Nanotubes	10	5.92%
	Others	19	11.24%
Other Nanomaterials	Lipids based	13	7.69%
	Nanotubes	4	2.37%
	Quantum Dots	10	5.92%
	Nanofilms, nanosheets, etc.	39	23.08%

Among the nanomaterials, we found that nanoparticles are the most studied, probably because of their straightforward way of synthesis. It is important to say that nanoparticles are used because they can be functionalized, coated, or other treatments that allow them to keep their properties but reduce cytotoxicity. Additionally, results showed that human cells are the most popular over animal cells like mice, rats, chinese hamsters, and different fish species. In the case of human cells can be

classified by the organ of origin, considering this breast has the most variety of cell lines (4 in total), followed by kidney, liver, colon, and lung with 3 different cell lines each one. The frequency of these organs can be related to the principal organs of exposition and distribution of nanomaterials.

Materials and methods

Two databases were used to research articles: ScienceDirect from Elsevier and Paperity, this last one for open access articles. The inclusion criteria were defined as follows; only research articles were included (not revision articles, book chapters, or others); publication date range was between 2010 and 2021; finally, the research keywords were: nanomaterials cytotoxicity cell lines. The information about the articles was compiled in Excel: cell line, nanomaterial, and purpose of research. This information was plotted and statistical analysis was performed to find the most common cell lines and nanomaterial used in cytotoxicity essays. Finally, other statistical analysis was performed to identify the frequency of organism and organ where the cell lines come from.

Conclusions

After the revision of 115 articles, the most common cell lines used in the study of nanomaterials are cancer cells, with a particular focus on breast cancer. It is interesting to investigate if this preference is because of the cost of cell lines, disponibility, or others. On the other hand, kidney, liver, colon, and lung cells were used to evaluate nanoparticles cytotoxicity, probably related to the principal organs identified as the main targets by exposure and distribution of nanomaterials.

References

1. Donaldson K, Stone V, Tran CL, Kreyling W, Borm PJ: Nanotoxicology. *Occup Environ Med* **2004**, 61:727-728.

2. Sohaebuddin, S. K; Thevenot, P. T; Baker, D; Eaton J. W; Tang, L. Nanomaterial cytotoxicity is composition, size, and cell type dependent. *Particle and Fibre Toxicology* **2010**, 7-22.

3. Yoon, M; Campbell, J. L; Andersen M. E; Clewell H. J. Quantitative in vitro to in vivo extrapolation of cell-based toxicity assay results, *Critical Rev in Toxicology*, **2012** 42:8, 633-652.

4. Ávila Cervantes R. A; Mancilla Montelongo, G; González Pech P. G; Sandoval Castro, C. A; Torres Acosta, F. Bioensayos in vitro de relevancia en las ciencias biológicas y agropecuarias, *Bioagrociencias* **2007** 12:1, 34-41.

5. Bairoch A. The Cellosaurus, a Cell-Line Knowledge Resource. *J Biomol Tech*. **2018**;29(2):25-38.

EXPLORATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE DEFOLIATING PEST *ZADIPRION HOWDENI* AND ITS POTENTIAL REVALORISATION

Lázaro-Méndez,Jonatán [(1)]; López-Ruiz, Mónica [(1)]; Espinoza-Pinelo, José M.[(1)] Recillas-Mota, Maricarmen T.[(2)] López-Peña, Damian.[(3)] Santos-López, Gonzalo.[(1 y 4)]*

(Give complete names of authors, marking with an asterisk the name of the corresponding author and underlining the name of the author who will present the paper

[(1)] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico del Valle de Etla, Abasolo S/N, Barrio del Agua Buena, Santiago México. Suchilquitongo, Oaxaca, 68230, México. [(2)] Polímeros Naturales, CIAD A.C., C.P. 85480, Unidad Guaymas,, Sonora, México. [(3)] UACJ, Av. Plutarco Elías Calles #1210 Fovissste Chamizal Ciudad Juárez, Chih., Méx. C.P. 32310. [(4)]Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR, Unidad Oaxaca, Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, C.P. 71230, México). Email: gonzalo.sl@itvalletla.edu.mx

Abstract: La plaga defoliadora *Zadiprion howdeni* ha afectado los pinos de la sierra de Oaxaca, en esta propuesta se busca determinar la composición química de *Z. howdeni*, y evaluar su contenido de quitina. El objetivo es conocer mediante un análisis bromatológico la composición de proteínas, grasas, carbohidratos y minerales contenido en la especie *Z. howdeni* y su posible revalorización como fuente de biomasa de componentes de interés.

***Keywords*:** *Zadiprion howdeni*, Defoliating insects, bromatological analysis.

Introducción (Times New Roman, 11 font size, bold)

Defoliating insects are organisms that have affected a wide variety of ecosystems around the world, and because of this, it has become very important to generate knowledge of biological aspects such as their life cycle, reproduction, as well as the areas where they are present and the damage they cause to vegetation in order to generate an integrated management of this pest. [1] In Mexico, organisations such as the Comisión Nacional Forestal (CONAFOR) have issued risk and evaluation alerts on different species of defoliating insects: In 2018, a report by CONAFOR indicates that in the state of Oaxaca, 25,113 hectares of surface area were affected by defoliating insects, cataloguing it as a very high risk for forest areas. [2]

In the state of Oaxaca, the Sierra Norte has been affected by a characteristic type of defoliating insect, commonly known as the Sierra fly (*Zadiprion howdeni*), which mainly attacks the pine species *Pinus pseudostrobus*. Reports of outbreaks of the pest in the area began since 2015 and have indicated an increase of 400% per year, with 3900 hectares being affected by the pest.[3]

One approach that recent research has taken is to harness biomass from underexplored sources, including those considered as pests, in order to give them added value by obtaining materials or biomolecules of interest in areas such as biotechnology. in addition to the fact that there are no reports where this species has been studied in order to obtain the different compounds which would give an added value to an organism considered as a pest.

Results and discussion

A foot survey of pine trees in the Sierra Juárez of Oaxaca has been carried out to locate the pupae of the insects of the defoliating pest *Z. howdeni*. From these samples, 4 pupae were taken for exploratory characterisation with the Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) to identify the possible presence of chitin functional groups. From the FTIR spectra, at 1030 cm^{-1} wavenumber the presence of the characteristic band of the skeletal vibrations characteristic of polysaccharides can be observed, and at 1522 cm^{-1} bands corresponding to the doubling of the amino group can also be seen, which could indicate the presence of a polysaccharide, probably chitin.

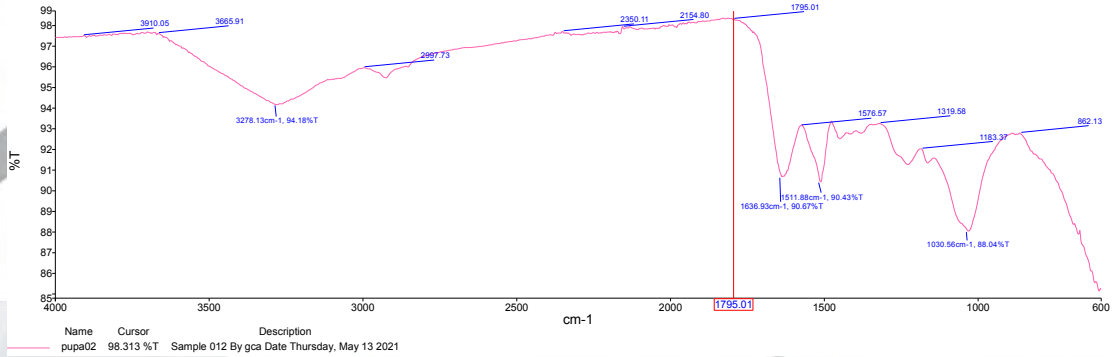


Figure 2. FTIR of Z. howdeni.

At the time of reporting, the measurements of the bromatological analysis are being analysed by standardising the measurement techniques and the results will be reported in triplicate.

Materials and methods

The samples have been analysed by determining the physical characteristics using a digital vernier and an optical microscope. The moisture determination technique has been established based on AOAC (Association of Analytical Communities) method 930.15.[4] The ash determination technique has also been established based on AOAC method 942.05.[5] Tests have been carried out to obtain a standard curve with the glucose standard using the Dubois total sugar determination method or also known as the phenol-sulphuric method.[6], this method has been used to determine the total carbohydrate content.

The crude fat content of the sample be determined by method 7.060/84. 920.39/90 of the AOAC. using a Soxhlet fat extractor and petroleum ether solvent.

Using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), the chemical identity of the chitin sample will be determined by making measurements at room temperature and collecting data at 32 scans at 4 cm^{-1} resolutions. In the range of 400 to 4000 cm^{-1}.

Conclusions

The research indicates that *Zadiprion howdeni* it is a potential source of biomolecules that can be of interest in different areas. The challenge of this research is to determine its elemental content and to obtain polysaccharides of interest to give added value to the beetle in the region.

References

[1] M. N. V. Ravi Kumar, React. Funct. Polym. 2000, 46, 1.

[2] K. Kurita, Mar Biotechnol NY 2006, 8, 203.

[3] M. Kamal, E. Adly, S. A. Alharbi, A. S. Khaled, M. H. Rady, N. A. Ibrahim, Insects 2020,

[4] "AOAC 930.15-1930(1999), Loss on drying (Moisture) for feeds.

[5] N. Thiex, L. Novotny, A. Crawford, *Journal of AOAC INTERNATIONAL* **2012**, *95*, 1392.

[6] Michel. DuBois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, Fred. Smith, *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 350.

Síntesis y evaluación de nanopartículas de plata para el desarrollo de un sensor de cloruros inalámbrico

Beristain-Valadez, Arruan David[(1A)]; Badillo-Vázquez, Martín Josan[(2)]; Arriaga-Hurtado, Luis Gerardo[(3)]; Durón-Torres, Sergio Miguel[(4)]; Ledesma-García, Janet[(1B)]; Espinosa-Lumbreras, José Roberto[(3)]; Escalona-Villalpando, Ricardo Antonio[(1C)*]

[(1)]*Universidad Autónoma de Querétaro (Facultad de Ingeniería). Email: arruanberis@gmail.com*

[(2)]*Universidad Politécnica de Zacatecas (Maestría en Mecatrónica)*

[(3)]*CIDETEQ*

[(4)]*Universidad Autónoma de Zacatecas (Unidad Académica de Ciencias Químicas)*

[(5)]*Universidad Autónoma de Zacatecas (Unidad Académica de Ingeniería I, Ingeniería Mecánica)*

Abstract: La cuantificación de cloruros en el sudor es uno de los principales métodos de confirmación de la fibrosis quística, pues las personas con esta enfermedad presentan concentraciones anormalmente altas de iones cloruro en este fluido (mayor a 40mM, con casos cerca de la frontera mayores a 30mM). Con el fin de facilitar el acceso a este tipo de pruebas, se propone la implementación de un sensor de cloruros, a partir de la construcción de celdas, con electrodos de referencia y trabajo modificados con NPs de plata y cloruros. Realizando pruebas de potencial a circuito abierto, se evaluaron los potenciales obtenidos para cada concentración. De igual manera, se realizaron caracterizaciones electroquímicas para identificar plata sobre los electrodos modificados.

***Keywords*:** sensor de cloruros, fibrosis quística, nanopartículas de plata, técnica potenciométrica

Introducción

El sudor tiene una composición que puede variar por diversos factores: enfermedades, el grado de hidratación y la dieta[1]. Esto también incluye a los iones cloruro, y la alteración en sus niveles normales puede asociarse a problemas tales como la fibrosis quística. Esta es una enfermedad hereditaria causada por mutaciones en el gen del regulador de conductancia transmembranal de fibrosis quística. Esto impide la correcta regulación de iones, entre ellos el cloruro[2], lo cual tiene efectos sistémicos.

De entre las pruebas para la detección de la fibrosis quística, una de las más utilizadas es la de sudor, ya que es un fluido de obtención no invasiva. Se basa en la determinación de la concentración del ion el sudor, pues uno de los efectos de esta enfermedad es la alta concentración de este anión[3]. No obstante, la recolección del sudor, su traslado, su manejo en un laboratorio, y la inaccesibilidad a ellos son de los factores principales que juegan en contra de la detección temprana de la enfermedad[4, 5].

Recientemente han cobrado mayor interés los dispositivos para el diagnóstico “en el punto de cuidado”, y se han desarrollado para diferentes tipos de técnicas de detección, siendo las electroquímicas de las más prometedoras puesto que permiten una mayor portabilidad, menores costos y cantidades de muestra a analizar, así como mayor sensibilidad y manejo más simple[6]. Con el fin de mejorar la accesibilidad a las pruebas de cuantificación de cloruros, se propone el

desarrollo de electrodos modificados con nanopartículas de plata con el fin de mejorar la sensibilidad de estos para su posterior implementación en un sensor potenciométrico inalámbrico.

Resultados y discusión

De las pruebas de voltamperometría cíclica se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 1, donde se muestran las pruebas realizadas a los tres tipos de nanopartículas de plata con que se modificaron los electrodos. Pueden observarse picos de oxidación y reducción, atribuibles a la plata presente en los electrodos, aunque difieren en la corriente medida, esto debido a la cantidad depositada en cada uno de ellos.

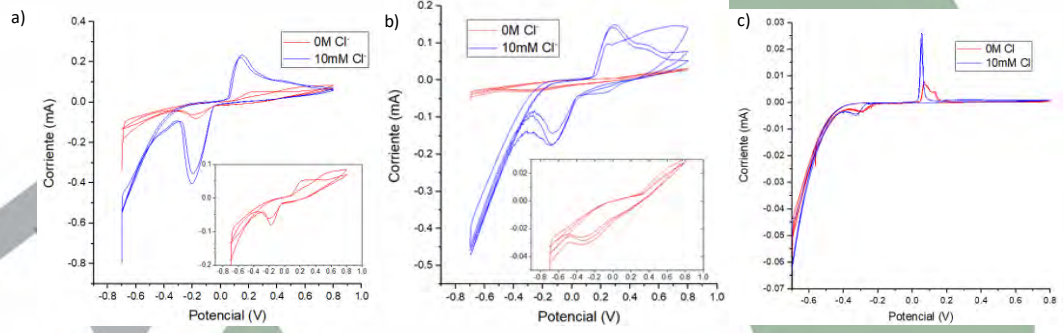


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas realizadas a electrodos de papel toray modificados con diferentes tipos de nanopartículas: a) comerciales, b) sintetizadas, c) electrodepósitos. Potenciales contra Ag/AgCl.

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos de pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) para una celda elaborada con dos electrodos modificados con nanopartículas de plata comerciales y cloruros. En ella se observa que la respuesta es un potencial cada vez más bajo al incrementar la concentración. No obstante, los decrementos no siguen un comportamiento lineal, sino que son cada vez menores, y se ajustan mejor a un comportamiento logarítmico. Esto se encuentra en concordancia con la ecuación de Nernst, que indica que el voltaje medido en la celda será, en este caso, inversamente proporcional al logaritmo de la actividad de los iones cloruro presentes en el medio[7].

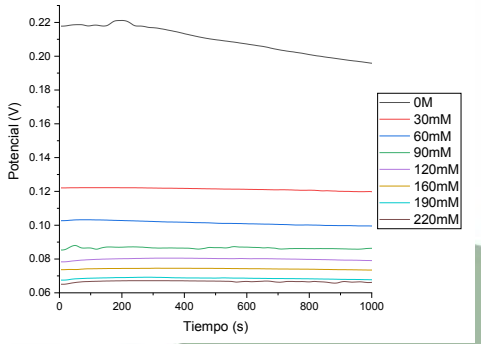


Figura 2. Resultados de las pruebas de potencial a circuito abierto para una celda de electrodos modificados con nanopartículas de plata comerciales y cloruros. Potenciales contra Ag/AgCl.

Materiales y métodos

La síntesis de nanopartículas de plata se basó en el procedimiento reportado por Siekkinen y colaboradores[8], únicamente modificando las cantidades de reactivos para obtener una mayor cantidad de nanopartículas.

Para el electrodepósito como para las voltamperometrías cíclicas se utilizó un potenciostato VSP BioLogic. El electrodepósito se realizó con 500 ciclos de dos pulsos cada uno: un segundo a una corriente de 0.82 mA/cm^2, y 5 segundos sin corriente aplicada. La solución empleada para este procedimiento fue 0.1 M de nitrato de plata, 0.015 M de citrato de sodio y 0.075 M de ácido nítrico (HNO_3). Para las voltamperometrías se realizaron dos pruebas a cada electrodo, una sólo con agua desionizada, y otra añadiendo 10mM de cloruro de sodio, con una velocidad de barrido de 10mV/s y en una ventana de -0.7 a 0.8V.

Las pruebas de potencial a circuito abierto fueron realizadas en un Gamry Reference 600, conectando los electrodos de trabajo y de referencia del equipo al electrodo descubierto y al encapsulado de la celda, respectivamente. Se colocó una gota de 50µL de cada solución de concentración diferente, dejando correr la prueba 1000s.

Conclusiones

Observando las voltamperometrías, se puede concluir que existe la presencia de plata sobre los electrodos modificados. Por otro lado, se pudo apreciar una respuesta de potencial contra la concentración en el medio de los iones cloruro acorde a la teoría por parte de las celdas elaboradas con los electrodos modificados con las nanopartículas. A pesar de las diferencias de potencial bajas, sobre todo para las últimas concentraciones, éstas pueden ser amplificadas empleando amplificadores sensibles a carga eléctrica, como lo son los transistores de efecto de campo.

Referencias

1. Dam, V.; Zevenbergen, M.; van Schaijk, R. *Procedia Eng.* **2015**, *120*, 237–240.
2. Gaspar, M.; Couet, W.; Olivier, J.; Pais, A.; Sousa, J. *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* **2013**, *32(10)*, 1231–52.
3. Bujes-Garrido, J.; Izquierdo-Bote, D.; Heras, A.; Colina, A.; Arcos-Martínez, M. *Anal. Chim. Acta* **2018,** *1012*, 42–48.
4. Castaños, C.; Chertkoff, L.; Gravina, L. *Pediatric Respiratory Diseases* **2020**, 439–451.
5. Choi, D.; Thaxton, A.; Jeong, I.; Kim, K.; Sosnay, P.; Cutting, G.; Searson, P. *J. Cyst. Fibros.* **2018**, *17(4)*, e35–38.
6. Fan, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Luo, J.; Xu, H.; Xu, S.; Cai, X. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *95*, 60–66.
7. Angst, U.; Elsener, B.; Larsen, C.; Vennesland, Ø. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40(3)*, 561–573.
8. Siekkinen, A.; McLellan, J.; Chen, J.; Xia, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432(4)*, 491–496.

k-CARRAGEENAN/Ag NANOCOMPOSITE SCAFFOLDS FOR TERM: MECHANICAL STRENGTH AND CYTOCOMPATIBILITY

Arizpe-Castrejón, Michelle Beatriz*; Rodríguez-Velázquez, Eustolia; Araiza-Verduzco, Fernanda; Alatorre-Meda, Manuel.

Tecnológico Nacional de México/I. T. Tijuana. Centro de Graduados e Investigación en Química-Grupo de Biomateriales y Nanomedicina

Email: michellearizpec@gmail.com

Abstract: Tissue Engineering and Regenerative Medicine (TERM) have recently emerged as an appealing family of approaches for the treatment of wound complications. The success of the TERM strategies depends on the design and application of bio- and nanobiomaterials with specific mechanical/biological properties to act as cellular scaffolds and thereby promote the tissue repair. In this context, we herein describe the synthesis of cellular κ-carrageenan/silver nanoparticles composite scaffolds (κ-CA/Ag NPs) for their tentative use in TERM. The composite scaffolds were characterized in terms of their mechanical properties and cytocompatibility.

***Keywords*:** TERM, κ-carrageenan membranes, silver nanoparticles

Introduction

There is an increasing interest in the application of TERM strategies for the regenerative treatment of a variety of human tissues. TERM is a rapidly growing multidisciplinary field, aimed to develop materials/methods to regrow, repair, or replace damaged or diseased tissues or organs, based on integrated strategies from materials science, molecular biology, biomaterials, and stem cell biology, among others.[1] Moreover, given that human tissues have a nanoscale structure, TERM also includes concepts from nanotechnology, which allow the production/modification of TERM biomaterials (referred to as scaffolds) so as to mimic and reproduce the composition and structure of human tissues and organs at the nanoscale.[2] As such, TERM is anticipated to solve the several troubles related to tissue and organ transplantation, such as limited donor availability, a required immunosuppression, and poor success rate (rejection of the transplant).

Tissue regeneration can be achieved by stimulating the repair mechanisms of the body with materials that can function as scaffolds to promote cell proliferation. The scaffolds can be produced from a plethora of materials depending on their desired final properties. However, when produced from natural materials such as polysaccharides, they present unparallel responses of cytocompatibility and a necessary water affinity to interact with the host organism, while also exhibiting mechanical strength to resist moderate-to-severe forces exerted by its environment.

We herein report the preparation and mechanical/biological evaluation of a single network scaffold of κ-carrageenan (κCA) loaded with κ-carrageenan stabilized silver nanoparticles (Ag-κCA NPs). Particular attention was paid to the role of the Ag-κCA NPs loading on the mechanical properties and cytocompatibility of the nanocomposite scaffolds.

Materials and methods

Silver nitrate ($AgNO_3$, ≥99.0%), κCA, acetic acid, NaOH, and KCl were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Sterile filtered Milli-Q water (Direct-Q 3 UV) was used throughout. Ag-κCA NPs were synthesized as reported elsewhere. Briefly, 1 mL of freshly prepared $AgNO_3$ solution was added to a 100 mL 0.3 %(w/v) κCA solution under vigorous stirring at 100 °C and then NaOH (5 M) was added until the solution color turned from transparent to yellow. Single network membrane scaffolds were obtained by solvent casting. A 3.33 %(w/v) solution of Ag-κCA NPs and native κCA was dissolved in 3 mL of Milli-Q water. The resulting solutions were cast and left in an oven at 50 °C for 5 h for the solvent evaporation. The obtained membranes were ionically cross-linked with 1 %(w/v) solutions of KCl. The materials were washed with Milli-Q water to remove KCl excess. Cytocompatibility was evaluated by a crystal violet test and optical microscopy, employing MDA-MB-231 breast cancer cells (incubation times of 24 and 48 h). Cell proliferation was measured using an ELISA microplate reader at 595 nm. Mechanical puncture and tension tests were carried out on a Brookfield CT-3 Texture Analyzer.

Results and discussion

Single network membrane scaffolds were prepared with three variations in the Ag-κCA NPs: native κCA proportion (1:3, 1:1, and 3:1). The mechanical tests demonstrated that the presence of Ag-κCA NPs in the inner structure of the membranes strengthens the system. A lower concentration of Ag-κCA NPs led to an accelerated fracture failure (Figures 1A and 1B).

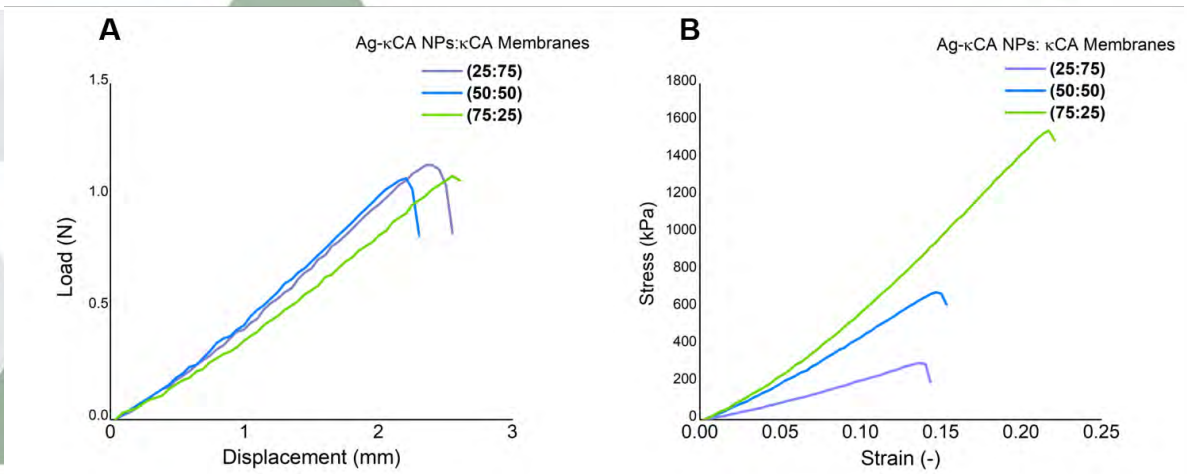


Figure 1. (A) Puncture load-displacement and (B) tensile stress-strain curves for Ag-κCA NPs: κCA membrane scaffolds.

On the other hand, the cytocompatibility assays demonstrated outstanding percentages of cell viability in particular for samples prepared at the (50:50) and (75:25) Ag-κCA NPs:κCA proportions. (> 80% in all cases; fig. 2D).

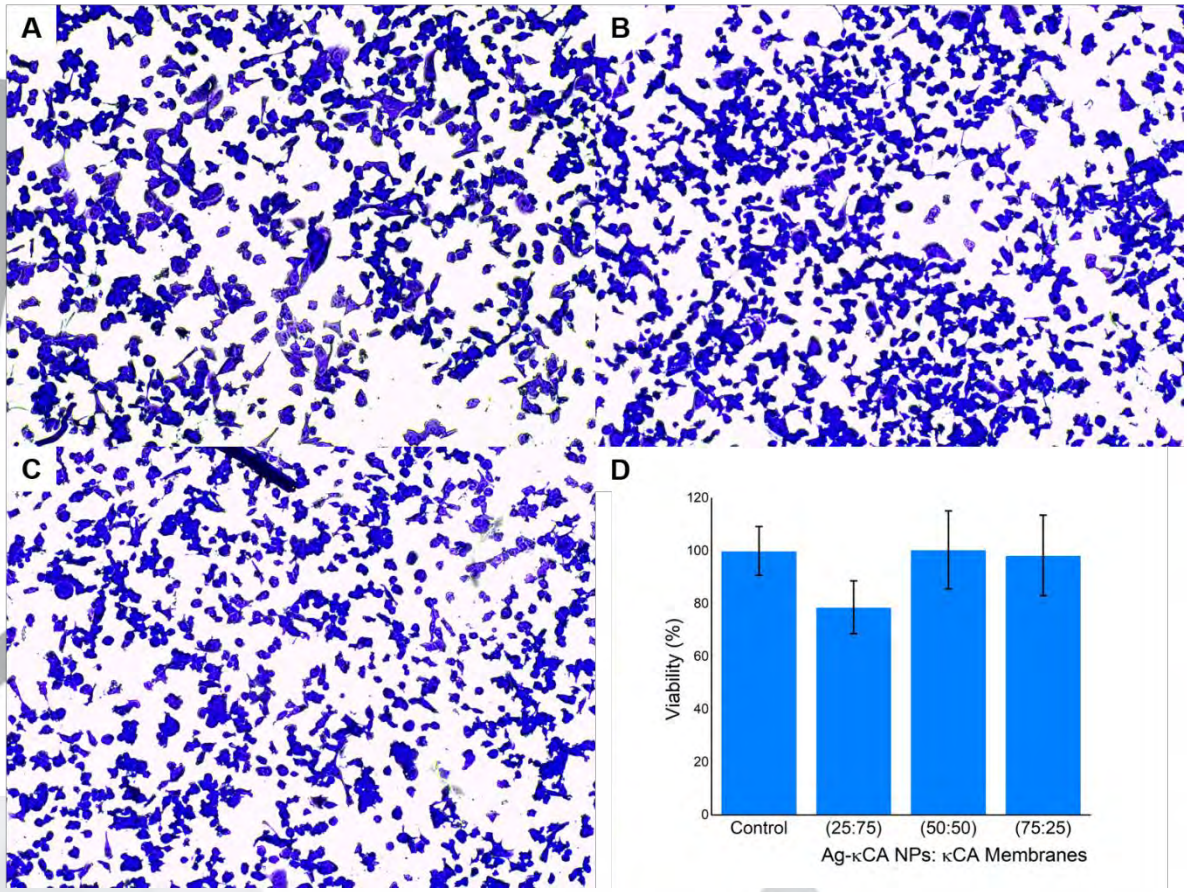


Figure 2. Crystal violet micrographs of MDA-MB 231 cells treated with lixiviates of κCA membranes loaded with Ag-κCA NPs at 24 h (A-C). The Ag-κCA NPs: native κCA proportions were: A) 25:75, B) 50:50, and C) 75:25. D) Quantified cell viability percentages at each proportion, including non-treated cells as a control (24 h).

Conclusions

The loading of Ag-κCA NPs within the nanocomposite membranes led to an apparent mechanical reinforcement as demonstrated by the puncture and tensile assays. Importantly, the increasing concentration of the nanoparticles did not impair their cytocompatibility.

References

(1) Fathi-Achachelouei, M.; Knopf-Marques, H.; da Silva, C. E.; Barthès, J.; Bat, E.; Tezcaner, A.; Vrana, N. E. Front. *Bioeng. Biotechnol*. **2019**, *7*, 113.

(2) Yang, Y.; Chawla, A.; Zhang, J.; Esa, A.; Jang, H. L.; Khademhosseini, A. Chapter 29 - Applications of Nanotechnology for Regenerative Medicine; Healing Tissues at the Nanoscale. *In Principles of Regenerative Medicine (Third Edition)*; Atala, A., Lanza, R., Mikos, A. G., Nerem, R., Eds.; Academic Press: Boston, 2019; pp 485–504.

(3) Tian, J.; Wong, K. K. Y.; Ho, C. M.; Lok, C. N.; Yu, W. Y.; Che, C. M.; Chiu, J. F.; Tam, P. K. H. *Chem. Med. Chem.* **2007**, *2*, 129–136.

(4) Valencia-Gómez, L. *Rev. Mex. Ing. Biomédica* **2016**, *37*.

(5) Li, L.; Ni, R.; Shao, Y.; Mao, S. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 1–11.

CHITOSAN MEMBRANES LOADED WITH SILVER NANOPARTICLES FOR WOUND DRESSING: CYTOCOMPATIBILITY AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY

Arizpe-Castrejón, Michelle Beatriz [(1)]; Rodríguez-Velázquez, Eustolia[(1)*]; Araiza-Verduzco, María Fernanda[(2)], Alatorre-Meda, Manuel[(1,3)*].

Tecnológico Nacional de México/I. T. Tijuana. Centro de Graduados e Investigación en Química-Grupo de Biomateriales y Nanomedicina
Email: michellearizpec@gmail.com

Abstract: The use of wound dressings has increased over the past few years due to the prominent role they have in wound protection from bacterial infection and parallel skin healing. Keeping the wound free from bacteria while being cytocompatible is mandatory for the dressing to promote the quick and proper repair of the damaged skin, giving rise to a constant search for safe biomaterials with antibacterial activity. Filling this gap, we carried out the synthesis of chitosan membranes loaded with chitosan stabilized silver nanoparticles (Ag-CH NPs). The membranes were produced in different Ag-CH NPs:native CH proportions and both membranes and Ag-CH NPs were characterized by biological tests. The produced systems showed promising results of cytocompatibility and antibacterial activity, being reflected as promising wound dressings.

***Keywords*:** Wound dressing, chitosan membranes, silver nanoparticles

Introduction

Skin is the main defense organ which protects the body systems from microorganism's attack, contamination, infection, and the effect of external stimuli.[1] Regrettably, when the skin is injured, bacterial infection becomes one of the major obstacles against wound healing and is commonly associated to long-term negative effects. Thus, it results necessary the development of advanced materials and protocols to tackle the challenges imposed by wound treatment.

The introduction of dressings made of natural materials constitutes a promising tool for wound treatment mainly because of their benign biological response in terms of biocompatibility and biodegradability. [2] Polysaccharides have been used for this purpose due to these and other favorable biological characteristics, in addition to having outstanding affinity for endogenous cells and biomolecules, as well as sensitivity to external stimuli, among others.[2,3] Chitosan (CH) is a polysaccharide derived from chitin. Its biocompatibility, antibacterial and anti-hemorrhagic properties make it a good candidate in a large number of potential applications in the wound treatment. On the other hand, the antibacterial activity of silver nanoparticles (Ag NPs), coupled with the chemical versatility of CH to form complexes, make Ag-CH NPs composites excellent candidates as therapeutic agents for wound healing processes.[4,5]

We herein explore the preparation and biological evaluation of CH membranes loaded with Ag-CH NPs towards their tentative application as dressings for wound treatment.

Materials and methods

Materials

Silver nitrate ($AgNO_3$, ≥99.0%), chitosan of low molecular weight (75-85% deacetylated), acetic acid (AAc), sodium hydroxide (NaOH), and sodium tripolyphosphate (TPP) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Sterile filtered Milli-Q water (Direct-Q 3 UV) was used throughout.

Synthesis of Ag-CH NPs

Ag-CH NPs were synthetized as reported elsewhere. Briefly, 1 mL of freshly prepared $AgNO_3$ solution was added to a 100 mL 0.1 %(w/v) CH solution under vigorous stirring at 100 °C and then NaOH (5 M) added until the solution color turn from transparent to yellow. The solution was precipitated in Milli-Q water, filtered, washed 10 times, and freeze dried.

Synthesis of Ag-CH NPs/CH membranes

The membranes were obtained by solvent casting. A 3.33 %(w/v) solution of NPs Ag-CH and native CH was dissolved in 3 mL of a 0.1 %(v/v) aqueous AAc solution. The resulting solutions were cast and left in an oven at 50 °C for 5 h for the solvent evaporation. The obtained membranes were ionically cross-linked with 1 %(w/v) solutions of TPP. The materials were washed with Milli-Q water to remove TPP excess.

Antibacterial and cytocompatibility activity assays

For the bacterial inhibition tests, the broth dilution method was carried out. Three dilutions of Ag-CH NPs were prepared and added to *Enterococcus faecalis* culture medium dilution. Cell cytocompatibility was evaluated by a crystal violet test and optical microscopy on MDA-MB-231 breast cancer cells. Cell proliferation was measured using an ELISA microplate reader at 595 nm.

Results and discussion

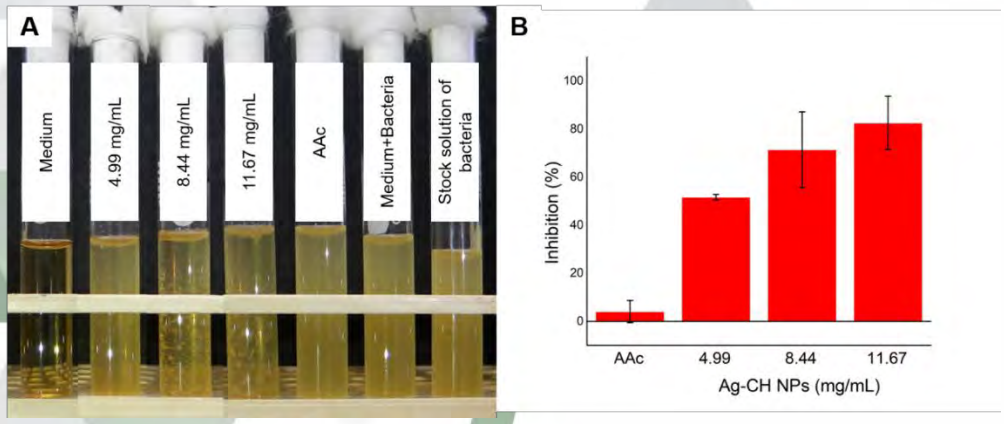


Figure 1. Antibacterial activity of Ag-CH NPs. A) Experimental set-up including controls and B) percentages of antibacterial inhibition.

The biological evaluation revealed an increasing bacterial inhibition with the concentration of Ag-CH NPs from ca. 50, 70, and 80% when employing concentrations of 4.99, 8.44, and 11.67 mg/mL, respectively. As anticipated, the negative control of acetic acid rendered a negligible effect (see Fig. 1).

With respect to the cytocompatibility of the loaded membranes, it was found to amount to ca. 100% at both incubation times of 24 and 48 h (see Fig. 2).

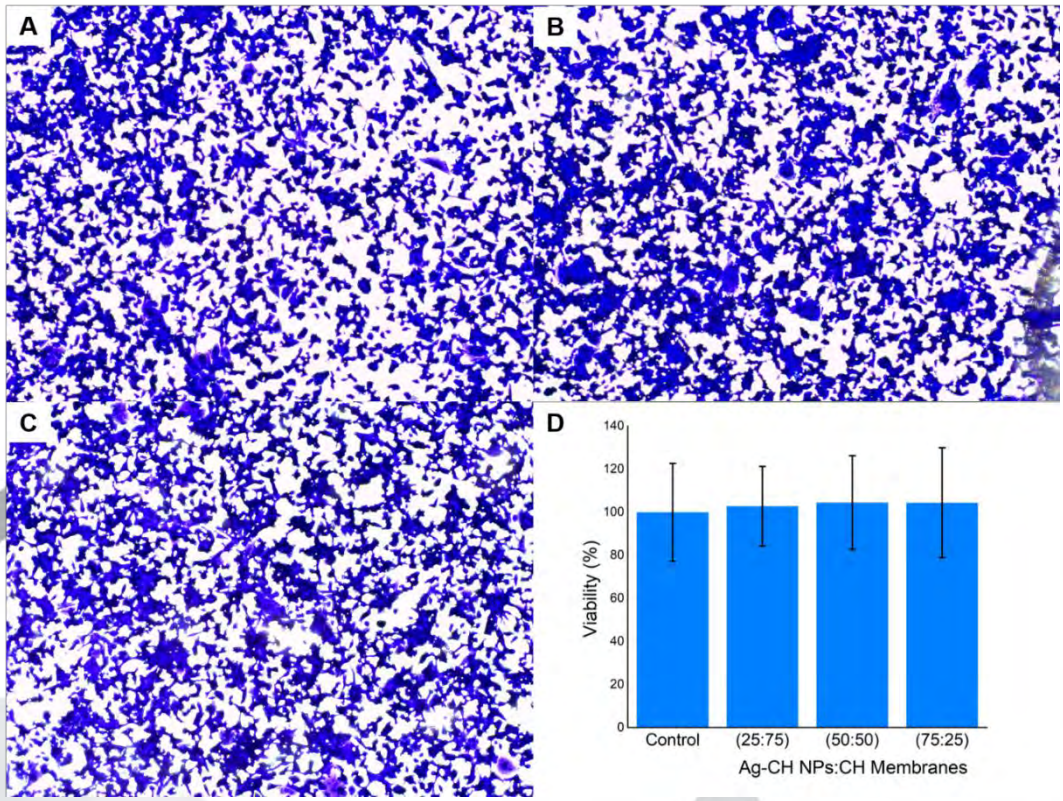


Figure 2. Crystal violet assay micrographs from A) 25:75, B) 50:50 and C) 75:25 proportion of Ag-CH NPs: CH membrane lixiviates. D) Viability percentages of Ag-CH NPs: CH membranes at their different proportions with cell control.

Conclusions

Membranes prepared with chitosan and silver nanoparticles are presented as good prospects for their application in the wound treatment due to the high cytocompatibility and antibacterial properties of their components. The coupling of both biological properties highlights the loaded membranes as an alternative option to conventional therapies in the repair of skin damage.

References

(1) Kamoun, E. A.; Kenawy, E.-R. S.; Chen, X. *J. Adv. Res*. **2017**, *8*, 217–233.

(2) Emam, H. E.; Ahmed, H. B. *Carbohydr. Polym*. **2016**, *135*, 300–307.

(3) Seaman, S. *J. Am. Podiatr. Med. Assoc*. **2002**, 92, 24–33.

(4) Marambio-Jones, C.; Hoek, E. M. V. *J. Nanoparticle Res*. **2010**, *12*, 1531–1551.

(5) Chaloupka, K.; Malam, Y.; Seifalian, A. M. *Trends Biotechnol*. **2010**, *28*, 580–588.

CHITOSAN-GELATIN MEMBRANES FOR WOUND DRESSING: EFFECT OF GELATIN ON THE SWELLING EQUILIBRIUM

Miranda-Ibarra, Saúl A.;* Rodríguez-Velázquez, Eustolia; and Alatorre-Meda, Manuel

Tecnológico Nacional de México/I. T. Tijuana. Centro de Graduados e Investigación en Química-Grupo de Biomateriales y Nanomedicina. Email: saul.mirandai201@tectijuana.edu.mx

Abstract: One of the most common causes of death during the recovery stage of a skin lesion is infection and consequent necrosis in the damaged area due to poor hygiene and care given to the wound. Developed materials such as dressings can provide a suitable environment for a healing process. Hydrogel dressings were prepared by solvent casting, using polymeric solutions of chitosan (CH) and gelatin (GE), the latter at varying concentrations in the polymeric matrix. To make the hydrogel more rigid and consistent, it was cross-linked with a glutaraldehyde (GA) solution. The hydrogel dressings were characterized in terms of their chemical composition and swelling. Increasing the concentration of the GE in the matrix increases the water swelling at equilibrium.

***Keywords*:** hydrogel dressings, solvent casting, mechanical properties, Schiff bases, water swelling

Introduction

Advanced wound dressing strategies are based on the use of robust dressing materials capable to withstand sustained mechanical stress while being able to absorb large quantities of water and wound exudates.[1] In recent decades, polysaccharides have had a great boom in the development of wound dressing materials due to their stability, safety, non-toxicity, water-affinity, and, above all, their biodegradability.[2]

Among the great variety of polysaccharides that exist in nature, there are two that are of great relevance in terms of application; CH and GE, which have excellent biodegradability but rather poor mechanical properties, which can be improved with the integration of a crosslinker to the polymer matrix.[3,4] Rusanu et al. synthesized hydrogel dressings from 2 %w/w solutions of CH and GE in aqueous solution with 1 %w/v acetic acid. The membranes were prepared from equal volumes of each polymer solution and subsequent ionic crosslinking with sodium tripolyphosphate (TPP) upon different immersion times. Their results showed that as the immersion time of the material in the TPP increases, membranes with more defined pore morphology were obtained, as well as having greater resistance to enzymatic degradation, and having a greater effect on the proliferation of cell cultures.[5]

Hydrogel dressings were herein prepared from polymeric solutions of CH and GE crosslinked with GA, at varying concentrations of GE through the solvent casting technique. The synthesized hydrogels were characterized in terms of their chemical composition and swelling.

Materials and methods

Hydrogel dressings were prepared with a CH solution of a constant concentration (2 %w/v in 1% acetic acid) and GE solutions with varying concentrations (from 0 to 4 %w/v in distilled water), labeling them according to their concentration (CH 2:0 GE - CH 2:4 GE). FT-IR spectra were recorded between 4000 and 650 cm^{-1} using a Perkin-Elmer/Spectrum 400 spectrophotometer fitted with a universal ATR sampling probe. The hydrogels swelling in water was determined by gravimetry employing xerogel samples of 0.5 x 0.5 cm^2 with the following equation:

$$Swelling\ (\%) = \frac{W_H - W_X}{W_X}\ x\ 100$$

where W_H and W_X stand for the weight of the hydrogels at each time point and the weight of the xerogel, respectively.

Results and discussion

Figure 1 shows the evolution of the CH 2:1 GE hydrogel dressing crosslinking as a function of time. It can be seen from the first day on that the membranes display a faint yellow color, which intensifies over time. This change in tonality is attributed to the gradual progression of crosslinking mediated by GA driving the formation of Schiff bases.[6]

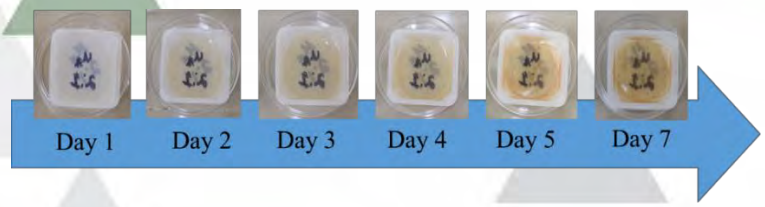


Figure 1. Photographs of the CH 2:1 GE hydrogel dressing as a function of time

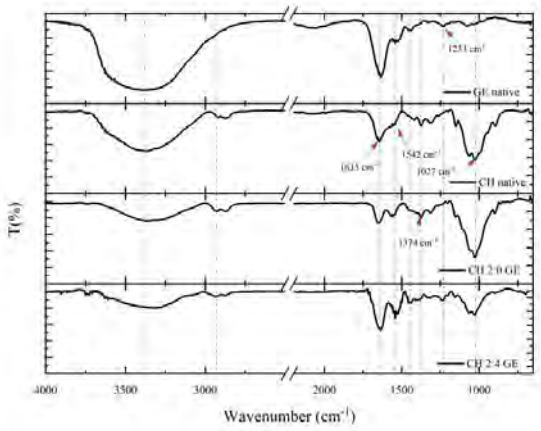


Figure 2. FT-IR spectra of CH-GE xerogels and native CH and GE polysaccharides

This kind of imine bond was confirmed by FT-IR spectra (Figure 2), denoting a clear increase in the 1635 cm^{-1} band which, in addition to being characteristic of amide I vibrations, also corresponds to a Schiff base formation. Figure 3 shows the water swelling curves for each of the synthesized hydrogel dressings. The hydrogel that presented the highest swelling values at equilibrium were CH 2: 3 GE and CH 2: 4 GE (adopting values between 70 and 80%). The rest of the dressings had lower swelling values of between 40 and 50%. These results show that GE improves the affinity for water exhibited by dressings, which is anticipated as favorable for the desired biomedical application.

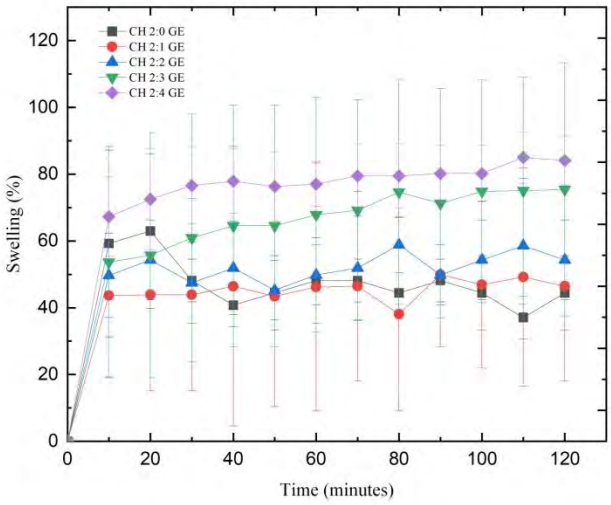


Figure 3. Water swelling curves of hydrogel dressings

Conclusions

The increasing concentration of GE within the CH-GE hydrogel matrix proved to favor the water swelling at equilibrium. This finding is of great importance considering that hydrogel dressings have to absorb wound exudates and maintain certain levels of moisture in the wound area during the healing process.

References

1. Marcovitch, H. Drugs. In *Black's Medical Dictionary*; A&C Black Publishers: London, 2015; p 211.
2. Rodriguez-Velazquez, E.; Alatorre-Meda, M.; F. Mano, *Curr. Pharm. Des.* **2015**, *21*, 4837–4850.
3. Jayakumar, R.; Menon, D.; Manzoor, K.; Nair, S.; Tamura, H. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 227–232.
4 Badawy, M.; Taktak, N. ; Awad, O.; Elfiki, S.; El-Ela, N. *J.Macromol. Sci. Part B Phys.* **2017**, *56*, 359–372.
5. Rusanu, A.; Tamaş, A. I.; Vulpe, R.; Rusu, A.; Butnaru, M.; Vereştiuc, L. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *17*, 4584–4591.
6. Rodríguez-Velázquez, E.; Silva, M.; Taboada, P.; Mano, J. F.; Suárez-Quintanilla, D.; Alatorre-Meda, M. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 291–301.

OPTİMİZACİÓN DE PROPİEDADES DE CAPA EN LA MANUFACTURA ADİTİVA POR MEDİO DEL PROCESO DE MODELADO POR DEPOSİCİÓN FUNDİDA EN ABS.

Arce Paramo, Reymundo Moises*, Zizumbo López, Arturo (2) Gonzales Gutierrez, Ramiro Arturo (3)

Afiliación (Instituto tecnológico de Tijuana Ing. Electromecánica) (*), (Centro de Graduados e investigación en química, Instituto Tecnológico de Tijuana) (2), (Instituto tecnológico de Tijuana) (3). Email: Reyses@gmail.com

REVISION DE LITERATURA

Basado en los resultados de ensayo de tracción por tymrak, et al. Comparando impresoras comerciales con impresoras domesticas son comparables en resistencia a la tracción y en módulo de elasticidad, (Tymrak, Kreiger & Pearce , 2014). Ahn et al. Investigo el efecto del ángulo de impresión y el air gap en las propiedades mecánicas de probetas de tracción impresas con ABS, Se encontró que las piezas con un valor de air gap igual a 0 y con un Angulo de impresión de 0° tuvieron los mejores resultados. (Ahn, Montero, Odell, Roundy & Wright , 2002). Croccolo et al. Investigo el efecto del número de contornos en las propiedades mecánicas de piezas impresas de ABS por FDM. Se pudo observar que a mayor número de contornos la resistencia mecánica y el módulo elástico se incrementaban, mientras que el alargamiento de rotura disminuía. (Croccolo, D., De Agostinis, M. and Olmi, G., , 2013). Dawoud et al. Encontró una mayor resistencia a la tracción e impacto para aquellas con un ángulo de impresión de [-45°/45°], mientras la mayor resistencia a la flexión se obtuvo para un ángulo de impresión de [0°/90°].

Basada en la literatura un extenso estudio se ha realizado en características individuales del proceso de FDM, lo que se pretende en este estudio es estudiar las interacciones de estas y parámetros no estudiados en la literatura revisada, ya que se asume que la temperatura de procesamiento, la cantidad de material depositado y el patrón de llenado no tienen un efecto en la resistencia del material.

MATERİALS AND METHODS

Se realizará una caracterización de barrido 2^8 Factorial placket-burman nivel 4 con 1 repeticiones. utilizando Filamento de ABS de 1.75mm de espesor para impresión con una boquilla de .4mm de diámetro en una impresora GEEETECH A10M con dimensiones de prueba de 50 mm x 12mm x 3mm.

Se realizo prueba de flexión con 2 puntos fijos, 1 Hz de frecuencia y un barrido de temperatura de 30°C hasta 140°C, Utilizando las siguiente Tabla de variables:

Variable	Bajo	Alto
Orientación de pieza	0	90
Orientación de llenado	0	90
Temperatura	230	240
Flujo	100%	110%
Air Gap	-0.02 mm	0
Espesor de Capa	0.1	0.3
Patrón de llenado	Línea	Concéntrico
Contornos	3	9

Tabla 1 Parámetros

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se encontró que Algunas de las combinaciones presentaban características similares, por tanto se ajustó la tabla para reflejar la orientación, patrón de llenado y contornos reales en la impresión.

Ya que en el caso de contornos cuando la orientación de la pieza se encuentra vertical (90º) la cantidad real de contornos es 2 y el llenado se puede considerar Concéntrico. Sin embargo, cuando la pieza se encuentra horizontal (0 º) con un llenado Concéntrico la cantidad de contornos son en realidad 16 con un llenado lineal.

Se analizo los resultados utilizando el análisis de diseño de barrido de minitab y se generaron dos paretos mostrando las variables con más impacto en la respuesta.

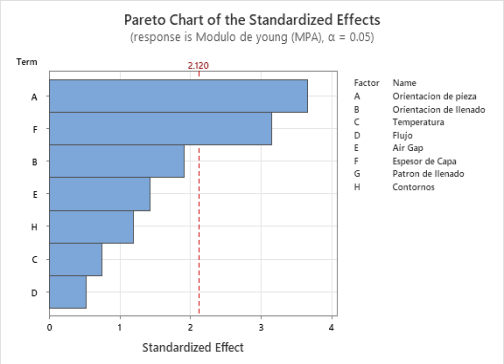


Tabla 2 Pareto de estandarización de efectos

La grafica anterior muestra que la variable con más impacto en la respuesta es la orientación de pieza y la orientación de llenado. Referente a las variables que no se muestran como significativas como lo son la temperatura, flujo y air gap, es posible que estas no son representativas ya que los parámetros fueron ajustados de manera que el flujo de extrusión sea continuo y no presente discontinuidades (baja temperatura y bajo flujo) o en su defecto sobre extrusión.

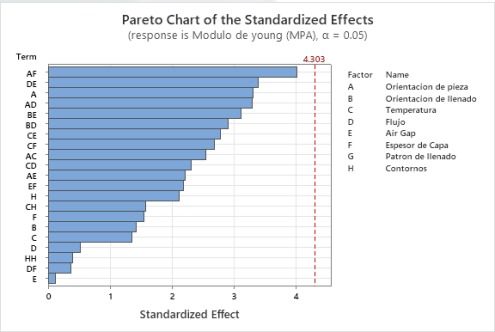


Tabla 3 Pareto de interacciones

En la gráfica de impacto de interacciones mostrada arriba, se puede ver que no se alcanzó una significancia estadística. sin embargo, las interacciones entre la orientación de pieza – espesor de capa son las más probables en tener un efecto significativo en la respuesta; adicionalmente el flujo-air gap y la interacción Orientación de pieza-flujo impacto de manera significativo en la respuesta. La grafica de efectos principales muestra que la orientación de patrón y la orientación de llenado y la cantidad de contornos presentan un efecto positivo en la respuesta, sin embargo, el air gap muestra un efecto casi plano, esto puede ser debido a que el air gap (separación entre líneas) es 0 o -0.2 mm y no tiene una separación real entre líneas.

Utilizando la ecuación de regresión se procedió a optimizar el diseño el cual arrojo el siguiente juego de parámetros optimizados:

Tabla 4 Optimización de Parámetros y efecto en la respuesta.

La pieza muestra nos dio una respuesta de arredor de 2800 MPA en su módulo de Young, al comparar con la respuesta obtenida de ensayos utilizando un método de fabricación por compresión, se obtuvo un valor de 2300 MPA.

Se encontró en la curva de resistencia una flexión alrededor de los 90°C (ver grafica de abajo), por tanto, se realizaron ensayos adicionales con muestras optimizadas, para estudiar los efectos de un normalizado de las piezas, se probó con 2 minutos, 5 minutos y 10 minutos en un horno a 90 ºC. La respuesta si bien se suavizo la flexión en la curva, el desempeño disminuyo a 2500 MPA a 5 minutos de normalizado, sin embargo, a 2 y 10 minutos este disminuyo a 2300 MPA.

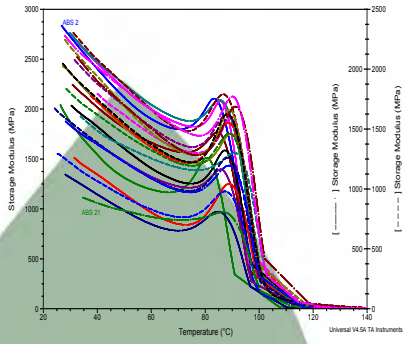


Tabla 5 Curva de resistencia a la flexión

CONCLUSİONES

De Acuerdo a la literatura y los resultados se puede concluir que es importante tomar en cuenta que las cargas en las cual será sometida la pieza deben de encontrarse lo más perpendiculares posibles hacia la orientación de la impresión, ya que este tiene una mayor resistencia a la flexión en esta configuración, y el normalizado, aunque suaviza la curva de flexión a mayores temperaturas este proceso disminuyo la resistencia a temperatura ambiente.

REFERENCIAS

Smith & Dean. (2013). “Structural characteristics of fused deposition modeling polycarbonate material”. Polymer Testing, Vol. 32, pp. 1306-1312.

Casavola, Cazzato, Moramarco & Pappalettere. (2016). “Orthotropic mechanical properties of fused deposition modelling parts described by classical laminate theory”. Materials and Design, Vol. 90, pp. 453-458.

Croccolo, D., De Agostinis, M. and Olmi, G. (2013). “Experimental characterization and analytical modeling of the mechanical behavior of fused deposition processed parts made of ABS-M30”. Computational Materials Science, Vol. 79, pp. 506-518.

Ahn, Montero, Odell, Roundy & Wright. (2002). “Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS”. Rapid Prototyping, Vol. 8, pp. 248-257.

Dawoud, Taha & Ebeid. (2016). “Mechanical behavior of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques”. Journal of Manufacturing Processes, Vol. 21, pp. 39-45.

THE MISSING STEP IN DITHIOBENZOATE-MEDIATED POLYMERIZATIONS OF ACRYLATES. A DETAILED KINETIC DESCRIPTION

Zapata-González, Iván de Jesús [(1,2)*] Hutchinson, Robin[(2)], Buback, Michael[(4)]

[(1)] Cátedras CONACYT-Tecnológico Nacional de México/I.T. de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Tijuana, B.C., México.

[(2)] Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140 Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294 e mai: zapata.ivan@gmail.com

(3) Department of Chemical Engineering, Dupuis Hall, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada

(4) Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universit¨at G¨ottingen, Tammannstr. 6, D-37077 Göttingen, Germany

Abstract: *This work has been previously reported,[1] in wich a kinetic model, the most detailed of its kind, was developed to describe and study the missing step reaction (MSR). After validation through comparison with experimental data available in the literature, the model was used to demonstrate that the kinetic behavior of the propagating and intermediates radicals can be described by the quasi-steady state assumption and that backbiting does not significantly influence predicted conversion profiles and product molecular weights. It is also shown that the induction period observed experimentally can be represented by by a combination of several kinetic pathways. A comparison between the MSR and Intermediate Radical Termination (IRT) representations RAFT-mediatedacrylate polymerization identifies chain end-group functionality (EGF) as a means to further discriminate between these theories.*

***Keywords*:** Retardation effects, Inhibition period, kinetic dilemma of RAFT

Introduction

Since its introduction over twenty years ago, the application of Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) chemistry to the polymerization of acrylates has been intensively studied. In particular, the reduced rate of polymerization compared to conventional free radical polymerization (FRP) observed using dithiobenzoates as RAFT agents has given rise to several kinetic theories postulated to explain the experimental observations.[2,3]

Buback and Vana[2] proposed a kinetic mechanism by which the 3-STAR product was itself consumed by a further side-reaction that also regenerated the PTP structure through the irreversible reaction of P* + 3- STAR as shown in Fig. 1. The reaction produces dead polymer chains via the radical abstraction mechanism that are identical to products formed by termination by combination (D^{II}) or termination by disproportionation (D^{III}).

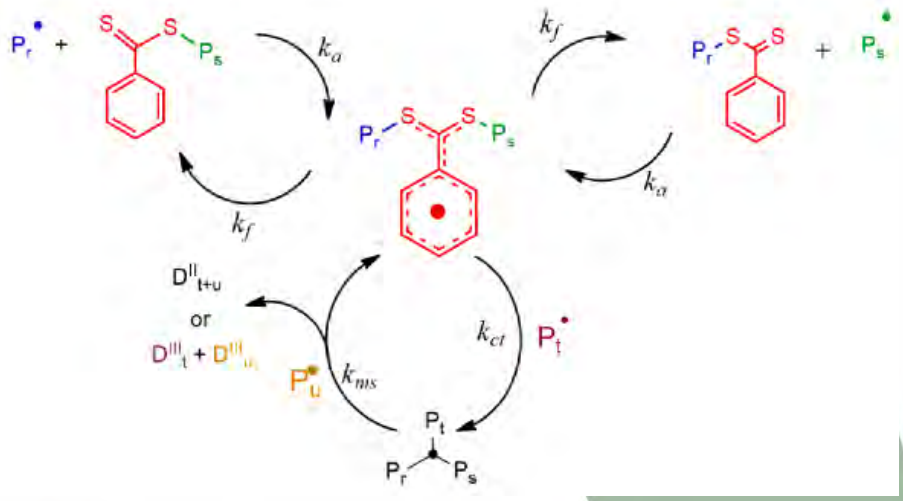


Figure 1. Main equilibrium occurring in the dithiobenzoate-mediated RAFT polymerizations, the "Missing Step" reaction.(ref)

Results and discussion

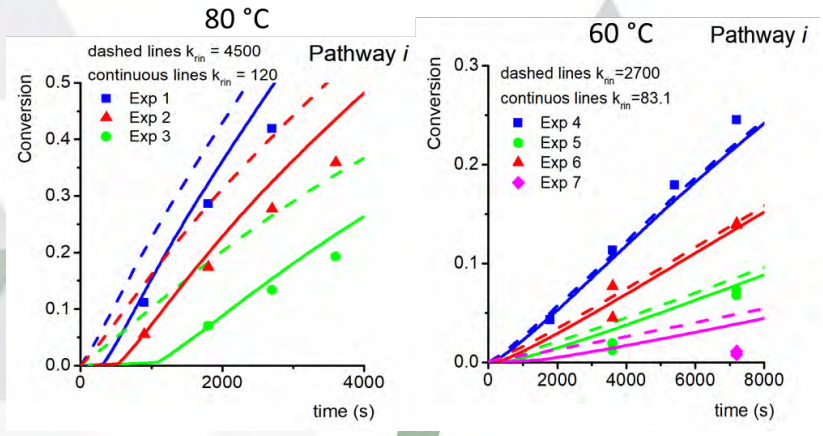


Figura 2. Conversion profiles for experimental data (symbols) and model predictions (lines) at: a) 80 °C and b) 60 °C

The representation of the induction period was developed through fitting of the experimental data in the first stages of the conversion profile. Several kinetic pathways have been proposed to describe the slow initiation period seen in dithiobenzoate-mediated polymerization of acrylates. These pathways can be classified as: i) slow initiation /

reinitiation of primary radicals, ii) high stability of RTR intermediates via slow fragmentation, and iii) reversible fragmentation of the 1-arm intermediates. For the *pathway i* is necessary to decrease the value of k_{rin} from 4500 (reported estimation, dashed lines) to 120 L mol^{-1} s^{-1} to achieve good agreement with the data at 80 °C (continues lines). At 60 °C the conversion prediction using both values are very similar, Figure 2.

Materials and Methods

Table 1 in Ref [1] summarizes the complete set of kinetic mechanisms used to derive the population balance equations. For more details in the methodology, the authors recommend consulting the Ref 1.

Conclusions

The model provides a good description of the conversion profiles and the MW properties obtained in two literature studies of RAFT-mediated polymerization of MA. None of the three kinetic pathways examined – slow re-initiation of the primary radicals, high stability of the adduct RTR, or the high addition of the 1-arm intermediates with R* radicals –provide a satisfactory representation of the influence of CDB concentration on the induction period for the complete set of experiments using rate coefficients from literature. A value of *krin* of one order of magnitude lower that that estimated by Fisher and Radom was required for a good prediction of the experimental data, with the induction period also captured by assuming slow reversible fragmentation of the stable intermediate *RTR*; the main difference between the explanations is the higher concentration levels of *RTR* predicted by the latter.

References

1. Zapata-Gonzalez, I.; Hutchinson, R.A.; Buback, M.; Rivara-Magallanez, A. Chem Eng. J. **2021**, *414*, 128970.
2. Buback, M.; Vana, P.. *Macromol Rapid Comm*, *27*(16), 1299–1305. .
3. Zapata-Gonzalez, I.; Saldivar-Guerra, E.; Licea-Claverie, A., Chem. Eng. J. **2017**, *326*, 1242–1254.

ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE PUNTOS CUÁNTICOS DOPADOS CON PLATA Y COBRE

Tirado-Guízar, Antonio[(1)*]; Ponce-Villareal, Andres[(1)*]; Valdez-Castro, Ricardo[(1)]; Pina-Luis, Georgina Esther[(1)]; Paraguay-Delgado, Francisco[(2)]

[(1)]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Tijuana 22500, BC, Mexico

[(2)]Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Departamento de Física de Materiales, Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, CP 31136, Mexico

Abstract: Se realizaron estudios de actividad antimicrobiana de puntos cuánticos de CdTe dopados con plata y cobre frente a bacterias modelo Gramm positivas y Gramm negativas. Se utlizó la norma M07-A10 para determinar el MIC y MBC de los materiales obteniendo resultados muy prometedores como en donde la MIC para E. faecalis utilizando 10% de dopado con plata fue 20 mg/L y 10 mg/L para las muestras con 10% de dopado con cobre. No obstante, el efecto de plata fue unicamente bacteriostático y el de cobre si fue bactericida.

Keywords: Puntos cuánticos dopados, actividad antimicrobiana, metales de transición

Introducción

Los puntos cuánticos son semiconductores nanocristalinos que presentan propiedades ópticas especiales debido a su confinamiento cuántico[1]. Aunado a ello, su carácter químico y funcionalización han generado interés por diversas aplicaciones en el área de la medicina. Tales como, el marcado celular, bioimagen y recientemente su aplicación como agente antimicrobiano. Por otro lado, se tiene conocimiento que la plata y el cobre iónicos presentan actividad antimicrobiana por lo que su combinación con los puntos cuánticos en pequeñas cantidades pudiera potenciar el efecto frente a bacterias Gramm positivas o Gramm negativas[2]. En el presente trabajo se realizan estudios para determinar la concentración mínima inhibitoria y concentración mínima bactericida de los materiales frente a *P. aeruginosa* y *E. faecalis*

Resultados y discución

La síntesis de los QDs se realizó por un método conocido en el grupo y se obtuvieron los espectros UV-Visible y de fluoresencia para observar las caracteristicas ópticas típicas de estos nanomateriales. Por otro lado, en la caracterización microscópica se observó la morfologia de los materiales y se realizaron mediones de tamaño.

En la Figura 1 se observa uno de los resultados obtenidos para los QDs sin dopar, dopados con 10% de plata y 10% de cobre frente a E. Faecalis, en donde se observa que en aquellos dopados con plata

y cobre tienen una concentración MIC 20 y 10 mg/L respectivamente, ya que apartir de ahi en adelante no se obersvó turibdez en los medios comparado con el control positivo.

Figura 1. Efecto de la contración de a) CdTe, b) Ag10%CdTe-MPA c) Cu10%CdTe-MPA frente a E. faecalis (500, 100, 50, 20 y 10 mg/L de QD, control positivo y control negativo)

Posteriormente se tomaron 20 µL de las disperciopnes para determinar el MBC y se obtuvieron resultados como los que se muestran en la Figura 2, el QD a una concentración de 100 mg/L sigue sin tener efecto bacterizida al igual que aquel dopado con plata frente a E. Faecalis, únicamente el dopado con cobre tiene efecto bacterizida ya que no se observó ninguna colonia al resembrar en agar Mueller-Hinton.

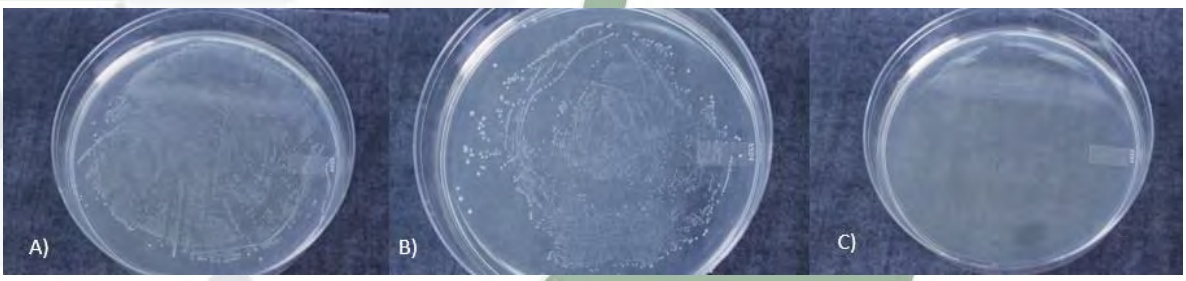


Figura 2. Determinación de efecto bacteriostatico o bacterizida. A) CdTe, B) Ag10%CdTe-MPA C) Cu10%CdTe-MPA frente a E. faecalis (100 mg/L)

Materiales y métodos

La síntesis de los puntos cuánticos dopados se realize de acuerdo a una metodología publicada previamente por el grupo con ciertas modificaciones[3]. Una cantidad de CdCl2 fue disuelta en agua junto con $AgNO_3$ o $Cu(NO_3)_2$ con el porcetaje de dopado deseado seguido de la adición de ácido mercapropiónico (MPA) como agente estabilizante. Posterior a ello se ajusta el pH a 10 y se calienta la mezcla a 100 oC. Una vez alcanzada la temperatura, se agrega una mezcla preparada previamente de telurio y NaBH4 y la reacción se mantiene por 1 h. El producto se precipita con acetona y se lava 3 veces mas para remover materiales indeseados. El polvo se seca en una noche. Un material control sin dopar se obtuvo en las mismas condiciones sin adicionar las sales de los metales. La caracterización de los materiales se realizó por UV-Visible y Fluoresencia para determinar las caracterizticas opticas típicas del nanomaterial. Por otro lado, se obtuvieron imagenes por microscopia eletrónica de transmisión en un equipo JEOL modelo JEM2200FS.

Las pruebas de actividad antimicrobiana se realizaron de acuerdo al protocolo de la norma M07-A10 de la *Clinical and Laboratorio Standards Institute* con el cual se determinó el MIC y MBC frente a *P. aeruginosa* ATCC 27853 y *E. faecalis* ATCC 2912.

Conclusiones

Se sintetizaron puntos cuánticos de CdTe dopados al 5 y 10% con plata y cobre y se determinaron las MIC y MBC para cada material frente a bacterias control. Observando que para *P. aeruginosa* aquellos dopados con cobre tenían efecto inhibitorio bacteriostático y los de plata bactericida, para la *E. faecalis* se observó lo contrario, donde únicamente los de cobre dieron efecto bactericida. Esto tiene correlación con el tipo de Gramm de las bacterias.

Referencías

1. Pu, Y.; Cai, F.; Wang, D.; Wang, J. X.; Chen, J. F. *Ind. Eng. Chem. Res* **2018**, *57*, 1790-1802.
2. Dey, P. C.; Nath, P.; Maiti, D.; Das, R. *Chemical Papers*, **2020,** *74*, 3409-3421.
3. Tirado-Guízar, A.; Pina-Luis, G.E.; Paraguay-Delgado, F. *Method. App. Fluores.* 2016, 4, 045003-045013.